

С. А. КАШИК, И. К. КАРПОВ

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ
ЗОНАЛЬНОСТИ
В КОРЕ
ВЫВЕТРИВАНИЯ**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ

С. А. КАШИК, И. К. КАРПОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ЗОНАЛЬНОСТИ
В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

2371 Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук С. Ф. Павлов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1978



С позиций термодинамики рассматривается один из наиболее сложных физико-химических процессов структурно-вещественного преобразования горных пород и минералов в условиях земной поверхности — процесс выветривания. Особое внимание уделяется последовательности минеральных трансформаций при развитии гипергенных профилей на породах различного состава и генезиса. Сопоставляются данные по современному выветриванию в различных климатических зонах и теоретически рассчитанные модели необратимой геохимической эволюции исходных пород в зоне гипергенеза, отстроенные на основе минимизации функции свободной энергии мультисистем методами оптимального программирования. Показано, что разнообразие минералогических типов профилей выветривания определяется степенью протекания реакции взаимодействия вода — порода, режимом парциального давления углекислого газа и составом исходной породы.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся физико-химическими проблемами минералообразования и на широкий круг геологов, геохимиков и петрологов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Чем больше накапливается первичной геологической информации, тем настойчивее становится вопрос о причинах и механизмах процессов и явлений. Исследователя уже не удовлетворяют знания о том, как протекают те или иные геологические процессы, ему требуется раскрыть их внутреннюю сущность, ответить на вопрос, почему происходит именно это явление, а не другое. В процессе сбора и накопления фактического материала исследователь рано или поздно сталкивается с такой ситуацией, когда научная ценность его работы будет зависеть не столько от притока новых аналитических данных и монотонного увеличения аддитивной суммы данных полевых наблюдений, сколько от глубины теоретического синтеза уже существующего фонда эмпирической информации.

Иллюстрацией к сказанному может служить положение дел в такой очень важной научной дисциплине геологии, как учение о корях выветривания. Возможности применения здесь методов физико-химического моделирования несколько не меньше, чем, например, в петрологии. Однако в силу ряда субъективных причин в учении о корях выветривания до сих пор преобладают описательные теоретические построения, не имеющие надежного физико-химического обоснования, а интересы многих исследователей смещены в сторону механического увеличения эмпирических данных с их дальнейшей поверхностной интерпретацией на основе недостаточно четких теоретических предположений.

Работа С. А. Кашика и И. К. Карпова в этом отношении относится к числу тех исследований, которые служат отправной вехой на пути преодоления теоретического тупика в учении о физико-химических процессах минералообразования в корях выветривания.

Используя оригинальный метод физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования на ЭВМ, авторы создали общую теоретическую схему образования минеральной зональности в корях выветривания. Предложенная ими метасоматическая теория формирования зональных профилей выветривания наилучшим образом соответствует тем эмпирическим закономерностям, которые установлены в областях распространения кор выветривания.

Можно надеяться, что книга С. А. Кашика и И. К. Карпова будет интересна не только специалистам, занимающимся корами выветривания, но также широкому кругу геологов, петрологов и геохимиков, использующих в своей работе методы физико-химического моделирования природных процессов минералообразования.

С. Ф. Павлов

ВВЕДЕНИЕ

В учении о корях выветривания особое место принадлежит работам И. И. Гинзбурга. Именно в них наиболее четко были сформулированы два фундаментальных принципа, лежащие в основе современных представлений о процессах преобразования минералов и горных пород в зоне гипергенеза, — концепция о стадийном изменении минералов при выветривании и вытекающий отсюда тезис о минеральной зональности в элювиальных профилях.

Несмотря на многократно возросший в последние годы информативный поток данных по гипергенезу, появление целого ряда обобщающих работ по современным и древним корам выветривания и попытки экспериментального изучения низкотемпературных систем, пока еще не ощущается существенного прогресса в наших представлениях о том, как возникают те или иные типы минеральной зональности. Большинство исследователей в своих интерпретациях по-прежнему опираются на устоявшиеся положения И. И. Гинзбурга и его школы.

Между тем сейчас уже наметился новый подход к оценке геологических явлений, отчасти начинающий проникать и в литологию, — подход, основанный на применении законов физической химии и термодинамики, который дает возможность вскрыть не только причины и механизмы природного процесса, но также охарактеризовать его с количественной стороны. К сожалению, многие работы этого направления остались незамеченными геологами возможно из-за сложности изложения и широкого использования математического аппарата, хотя даже интуитивное понимание некоторых принципов термодинамики, в частности принципа частичного равновесия, по всей вероятности, во многом способствовало бы решению некоторых неясных вопросов.

В предлагаемой читателю книге авторы предприняли попытку сопоставить природные явления и результаты экспериментальных исследований с началами термодинамики путем построения теоретических моделей конкретных процессов выветривания различных типов пород. При этом мы стремились в каждом случае разобрать физико-химическую сущность элювиальных процессов, показать возможные направления их развития и оценить влияние различных факторов на состав продуктов выветривания. Главная же цель, которая преследовалась при написании работы, — объяснить механизм формирования различных по минеральному составу зон профиля выветривания при взаимодействии вода — порода.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность заведующему Лабораторией экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры СО АН СССР, д-ру геол.-минерал. наук Ф. А. Летникову за постоянную помощь и поддержку наших исследований.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Выветривание — один из наиболее сложных природных физико-химических процессов, приводящий к самым разнообразным структурно-вещественным преобразованиям горных пород и минералов в термодинамических условиях земной поверхности. Несмотря на обилие исследований в этой области, в которых вопросы гипергенеза рассматриваются с различных сторон, многие проблемы выветривания все еще далеки от своего решения.

Вопросы об основных механизмах, движущих силах, главных направлениях, стадиях и последовательности поверхностных трансформаций горных пород, по-видимому, лишь сейчас поставлены во всей их широте. Пока еще нет не только ясной и строго обоснованной научной теории, но и общепринятой гипотезы, дающей приемлемое и труднооспоримое генетическое истолкование элювиальных процессов.

Много неясностей существует относительно формирования минеральной зональности в коре выветривания. Прежде всего имеются ввиду причины возникновения различных по минеральному составу горизонтов элювия и возрастные соотношения между ними. Это проистекает от неполноты наших знаний о химических и термодинамических явлениях, лежащих в основе гипергенных процессов. Если идентификации и классификации продуктов выветривания посвящены многие сотни публикаций, то список работ, где рассматриваются главные энергетические факторы, управляющие течением геохимических реакций в зоне гипергенеза, или на языке математики раскрывается физико-химическая сущность процесса поверхностных изменений, очень ограничен.

Тезис о минеральной зональности, как неотъемлемой, специфической черте элювиальных образований, одним из первых выдвинул И. И. Гинзбург (1963б), сформулировав его следующим образом: «Теоретически любая остаточная кора выветривания должна иметь зональный профиль, так как кислые и почвенные растворы, просачиваясь вниз, постепенно усредняются или переходят в слабощелочные и щелочные растворы, т. е. с глубиной увеличивается рН реагирующих вод, и в конце кон-

дов они достигают рН выщелачивания свежей породы. В результате увеличения рН, а также изменения с глубиной концентрации солей в воде по мере ее просачивания и ослабления влияния кислородного потенциала из-за его расходования на окисление верхних горизонтов интенсивность процессов разложения пород с глубиной ослабляется и изменяется характер этих процессов» (Гинзбург, 1963б, с. 91). Из приведенной цитаты, которая стала своего рода основополагающим постулатом в большинстве исследований по континентальному выветриванию и в особенности у советских литологов, логически вытекает однозначное следствие — развитие элювиального профиля происходит сверху вниз. В этом направлении постепенно меняется интенсивность гипергенной проработки исходного материала, что, в свою очередь, ведет к образованию неодинаковых по степени изменения, а следовательно, и различных по минеральному составу горизонтов, т. е. в конечном итоге к профилю выветривания с зональным строением. Причем, если абстрактно выделить какой-то один временной этап поверхностного преобразования пород, например сезон дождей в тропиках, то, как это следует из положения И. И. Гинзбурга (1963б), процесс выветривания можно представить в виде единого цикла минеральных трансформаций, совершающихся под воздействием атмосферных вод, состав которых постепенно меняется по мере инфильтрации с поверхности на глубину. Таким образом, прослеживая миграцию водных растворов в элювиальной толще, мы видим, что верхние горизонты, строго говоря, формируются несколько раньше, чем нижние зоны. Практически же все зоны профиля выветривания образуются одновременно.

Те изменения, о которых упоминалось в приведенной выдержке из работы И. И. Гинзбурга, были обобщены ее автором в широко известной и ставшей сейчас универсальной схеме зональности процессов выветривания, где элювиальный профиль расчленен на четыре горизонта (зоны) по преобладающим геохимическим процессам (снизу вверх): зону гидратации силикатов и начала выщелачивания; зону конечной гидратации силикатов, развития выщелачивания и начала окисления (в богатых железом силикатах); зону конечного выщелачивания, развития гидролиза и слабого окисления (бедных железом пород) и зону интенсивного окисления и конечного гидролиза. При этом каждой зоне соответствует вполне определенный набор новообразованных минералов, морфология, цвет и физическое состояние продуктов выветривания. Подобное расчленение профиля выветривания нельзя не признать до некоторой степени условным, так как в этом случае субаэральная эволюция горных пород абстрактно разобщается на несколько более или менее независимых друг от друга процессов. Тем не менее общая последовательность минералообразования при формировании элювиальных толщ по схеме И. И. Гинзбурга развивается в том направлении,

в каком перемещаются инфильтрующиеся растворы, т. е. сверху вниз от зоны полуторных окислов к зоне гидрослюд и гидрохлоритов. Более четко это прозвучало в другой работе И. И. Гинзбурга: «По мере насыщения поровых вод... основаниями процессы разложения силикатов замедляются, а продукты разложения становятся все более стадийными, и все больше и больше приближаются по своему составу вначале к монтмориллониту, затем с глубиной к гидрослюдам и гидрохлоритам (курсив наш. — С. К.), а в некоторых редких случаях и к цеолитам — первичным продуктам разложения эндогенных минералов. Так как в условиях выветривания активационный барьер для их дальнейшего перехода в основные эндогенные минералы (полевые шпаты, пироксен, слюды, Mg — хлориты и т. д.) слишком высок, то они останавливаются на стадиях гидрослюд и монтмориллонитов (в особых случаях — на стадии цеолитов), не переходя в высокотемпературный минерал» (Гинзбург, 1963а, с. 118).

К сожалению, И. И. Гинзбург не успел развить и конкретизировать намеченные фрагменты общей теории минеральной зональности, над которой он работал в последнее время. Это привело к тому, что многие высказанные им положения стали трактоваться произвольно, а основная мысль о нисходящем развитии профиля коры выветривания получила диаметрально противоположное истолкование. Причины последнего кроются, по-видимому, в употреблении не совсем удачной терминологии и недостаточно четких определениях, сформулированных И. И. Гинзбургом (1963б).

В предложенной И. И. Гинзбургом схеме нижняя геохимическая зона характеризуется появлением гидрослюд, гидрохлоритов, серицитов, гипергенных хлоритов и вермикулитов, которые обязаны своим происхождением процессам гидратации и выщелачивания. Но процесс гидратации, т. е. процесс присоединения нерасщепленной молекулы воды к твердой фазе (Реми, 1972), не может привести к образованию гидрослюд. В этом случае могут формироваться силикаты, окислы и другие соединения, содержащие большее количество связанной воды по сравнению со стандартными стехиометрическими составами. А. Фредериксон (Frederickson, 1951) показал, что гидратация поверхности полевых шпатов, несущих отрицательный заряд, благодаря наличию во внешнем слое не полностью связанных ионов кислорода происходит посредством облеkania кристалла пленкой воды, которая нейтрализует заряженную поверхность. При этом отрицательные полюсы водных диполей ориентируются наружу, притягивая положительные полюсы водных молекул и т. д. Однако сам процесс гидратации не вызывает перестройки кристаллической решетки минерала и не высвобождает катионы из кристалла. Строго говоря, гидратация не приводит к изменению минерального состава пород, поскольку данный

процесс происходит под воздействием физических (вандерваальсовых) сил. Адсорбция водных пленок минералами может вызвать лишь механическую дезинтеграцию горных пород.

Что касается термина «выщелачивание», то физико-химическое содержание его слишком неопределенно. В справочных руководствах по химии этот термин вообще не фигурирует, а в химической литературе не употребляется (во всяком случае в смысле вполне определенного, однозначного и самостоятельного процесса) или употребляется очень редко главным образом при рассмотрении различных химико-технологических операций. В геологии термином «выщелачивание» обозначают: «1) вымывание водой из горной породы какого-либо твердого, но растворяющегося в жидкости вещества (например, вымывание солей); 2) извлечение водой из минерала какого-либо элемента без нарушения кристаллической решетки минерала, в противоположность растворению, при котором кристалл нарушается полностью; 3) удаление растворимых компонентов (рудных минералов) из близких к земной поверхности частей месторождений» (Геологический словарь, с. 143).

Термин «гидролиз» применяется для процессов расщепления веществ водой, которые отличаются тем, что составные части воды соединяются с продуктами расщепления (Реми, 1972). Первоначально происходит обмен между катионами силиката и протонами воды без нарушения кристаллической решетки минерала и лишь после того, как закончится ионный обмен, начинается высвобождение Al и Si из тетраэдров, приводящее к перестройке структуры и минерала. Таким образом, опираясь на приведенные определения, выщелачивание можно рассматривать как избирательный процесс перевода отдельных компонентов породы или минерала в раствор, т. е. как процесс, который в одинаковой мере может быть причислен и к гидролизу, и к реакции ионного обмена.

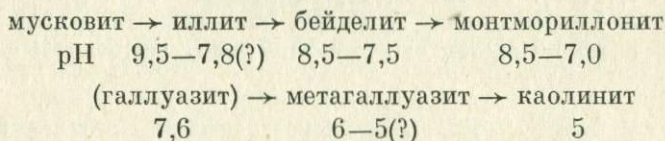
Следовательно, если более строго идентифицировать последовательность процессов, ведущих к изменению алюмосиликатных минералов, то, вероятно, правильнее выделять стадии гидратации, ионного обмена и гидролиза. Правда, и такая схема гипергенеза во многом умозрительна.

Условность подобного представления об эволюции процессов выветривания заключается в том, что практически все три указанных процесса проявляются одновременно, в комбинации друг с другом, поэтому говорить о ведущей роли при минералообразовании какого-либо из них не совсем верно. По существу, гидратация и ионный обмен являются кратковременным предварительным этапом последующего гидролитического разложения минералов. Следовательно, выветривание правильнее рассматривать как единый процесс гидролиза, включив в него и гидратацию, и ионный обмен как составные части общего механизма гидролитического разложения. Минералогическую зональность

профиля выветривания, в таком случае, следует рассматривать не как следствие преобразования исходной породы в результате воздействия отдельных процессов, а как определенные стадии эволюционного развития гидrolитических реакций в зоне гипергенеза.

Немаловажную роль в превратном толковании развития последовательности минералообразования в коре выветривания, по-видимому, сыграло и то обстоятельство, что И. И. Гинзбург, выделяя геохимические зоны по преобладающим процессам, расчленил их на фазы. Например, зона гидратации и начала выщелачивания, зона конечной гидратации и развития гидролиза и т. д. Отсюда начальную фазу выщелачивания стали принимать за начало процесса выветривания, а так как при гидратации и выщелачивании происходят наиболее слабые структурно-вещественные преобразования исходных минералов, то гидрослюды, гидрохлориты, серициты и т. п. соответственно причислили к первым продуктам гипергенного преобразования. Таким образом, относительный возраст зон в коре выветривания стал интерпретироваться по аналогии с разрезами осадочных толщ — внизу первые продукты элювиального процесса, выше — последующие.

Подобные представления о последовательности развития гипергенного профиля в какой-то мере вытекают из концепции о стадийном превращении минералов при выветривании, выдвинутой И. И. Гинзбургом в середине 40-х годов (И. И. Гинзбург, 1946). Он, в частности, предположил существование следующей схемы разложения мусковита:



Такая последовательность взаимоотношений, возможно, и существует при определенных, сугубо специфических условиях, но только не при выветривании.

Обратим внимание, как меняется pH в ряду мусковит — каолинит. Нетрудно заметить, что рассматриваемые стадийные трансформации могут совершаться только в том случае, если условия среды минералообразования будут изменяться от щелочных до кислых. Но процесс выветривания никогда не начинается под воздействием щелочных растворов. Как известно, первые минеральные изменения на поверхности массивов горных пород осуществляются в результате гидrolитического воздействия дождевых вод, содержащих CO₂ и, следовательно, имеющих кислую или слабокислую реакцию, и только затем по мере инфильтрации и насыщения растворенными компонентами становятся щелочными. Поэтому трудно предположить, чтобы

на ранних стадиях процесса выветривания могли образовываться гидрослюда и монтмориллонит.

Тем не менее в подавляющем большинстве исследований по гипергенному минералообразованию в различных вариациях упорно утверждается приведенная схема стадийных превращений. При этом многие авторы распространяют ее на полевые шпаты и другие алюмосиликаты, совершенно не объясняя, каким образом достигается высокая щелочность среды в начале процесса выветривания.

Многочисленные описания всевозможных замещений в коре выветривания показывают, что на одном объекте полной последовательности (неизменный алюмосиликат (полевые шпаты, слюды) — каолинит или гиббсит) не наблюдается. Чаще описываются отдельные звенья этой цепи, приуроченные обычно к различным зонам элювиального профиля, причем нередко взаимоотношения между минералами недостаточно ясны, чтобы определить, какой из них является замещаемым, а какой замещающим.

Между тем многие исследователи по традиционной устойчивости авторитетной концепции о стадийных превращениях исходных минералов и сейчас интерпретируют факты, опираясь на неоправданно универсализированный фундамент представлений о выветривании, выработанных несколько десятилетий назад, и не пытаются критически разобраться в их физико-химической сущности.

Отсюда возник своего рода постулат о развитии каждой вышележащей зоны коры выветривания за счет нижележащей (Разумова, 1967). Однако этот укоренившийся взгляд на формирование элювиального профиля, насколько нам известно, даже не обосновывается его сторонниками. Во всяком случае

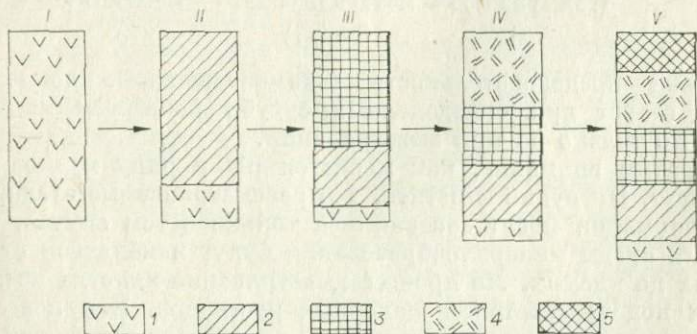


Рис. 1. Схема «восходящего» развития минеральной зональности в коре выветривания.

I—V — стадии развития профиля выветривания. 1 — исходные, неизменные породы; зоны: 2 — дезинтеграции, 3 — гидрослюдистая, 4 — монтмориллонитовая, 5 — каолинитовая.

трудно назвать работу, где бы четко и ясно был представлен механизм «восходящего» развития минеральной зональности в коре выветривания. Действительно, развитие каждой последующей минеральной зоны за счет предыдущей (ниже-лежащей) довольно трудно себе представить, поскольку для этого необходимо допустить поочередное воздействие на породы сначала процессов физической дезинтеграции, а затем гидратации, выщелачивания и гидролиза. В таком случае чисто умозрительная схема или модель выветривания должна выглядеть примерно так, как показано на рис. 1.

Чтобы проверить возможность реализации механизма «восходящего» развития гипергенного профиля в природных условиях, обратимся к материалам исследований современных кор выветривания.

По данным И. И. Гинзбурга и др. (1962), детально изучавших продукты выветривания на базальтах, биотитовых гнейсах и кварц-серицитовых сланцах Бразилии, разрезы элювия перечисленных пород характеризуются следующими основными особенностями. На базальтах (район Кампу-Гранди) несмещенная кора выветривания имеет мощность около 0,75 м и отчетливо подразделяется на четыре зоны (рис. 2): слабо измененного базальта (обр. 37^{д1}, д²), хлоритизированного и галлуазитизированного базальта (обр. 37^{г1}, г²), базальта, полностью замещенного гиббситом, метагаллуазитом и окислами и гидроокислами железа (обр. 37^б, в), и, наконец, зону пизолитовых образований (обр. 37, 37а). Во всех зонах сохраняется первичная структура породы. Близкий по строению разрез формируется и на биотитовых гнейсах (Гинзбург и др., 1962; разрез 30 вблизи Рио-де-Жанейро). Так же, как и на базальтах, в профиле выветривания биотитовых гнейсов выделяются четыре зоны, но здесь глубина гипергенной проработки исходных пород примерно в четыре раза больше и элювиальные горизонты соответственно мощнее.

Непосредственно на неизмененных гнейсах формируется гидробиотитовый горизонт мощностью около 1 м, который вверх по разрезу переходит в метровую зону интенсивной каолинизации и начального образования гиббсита. Венчается профиль вы-

	М	№ образца	
Λ ~ ~ Λ ~ ~	2,6	37	1
• Λ • ○ Λ		37а	2
~ ~ ○ ~ ~	2,85	37б ²	3
○ ~ ~ ~		37б ¹	
~ ~ ○ ~ ~		37в ²	4
~ ~ ○		37в ¹	
○ ~ ~ ○	3,05	37г ²	5
○ ~ ~ V ~ ~		37г ¹	6
~ V ~ ○			
○ ~ ~ ○ ~ ~	3,25	37д ²	7
V ~ ~ V		37д ¹	

Рис. 2. Схематический разрез коры выветривания в районе Кампу-Гранди (по И. И. Гинзбургу и др., 1962).

1 — гиббсит; 2 — метагаллуазит; 3 — лейкоксен и ильменит; 4 — окислы и гидроокислы железа; 5 — пизолиты; 6 — хлорит; 7 — гидрохлорит; 8 — базальт.

ветривания горизонтом наибольшего образования гиббсита.

Интересно, что при микроскопическом изучении проб, отобранных из различных зон профилей выветривания базальтов и гнейсов, авторы нигде не наблюдали стадийных изменений слагающих породы минеральных компонентов. Например, указывается, что в зоне хлоритизированного и галлуазитизированного базальта плагиоклазы и пироксены полностью или почти полностью замещаются гидрохлоритом и хлоритом, причем взаимоотношения этих минералов с формирующимся здесь же галлуазитом, который встречается в виде неправильных скоплений, авторами не выяснены, во всяком случае об этом в работе не упоминается. В вышерасположенной зоне (обр. 376, в) крупные призматические и тонкотаблитчатые индивиды плагиоклаза, по наблюдениям И. И. Гинзбурга с сотрудниками, полностью замещены гиббситом и метагаллуазитом и, как пишут сами авторы, здесь почти не сохраняется остатков хлорита и гидрохлорита, и, следовательно, невозможно с уверенностью утверждать, что последние трансформируются в гиббсит. Весьма проблематично и замещение каолинита гидратированными окислами алюминия, во-первых, потому, что каолинит недостаточно четко идентифицирован, а, во-вторых, скопления субмикрочешуйчатого бесцветного минерала (каолинита?) по описанию «... как будто разъединяются гиббситом» (Гинзбург и др., 1962, с. 10).

Еще менее отчетливо прослеживаются переходы исходных минералов в выветрелые при изменении гранитов. Здесь достоверно устанавливается только замещение биотита каолинитом и полевых шпатов гидрослюдой (Гинзбург и др., 1962, с. 40, 41, табл. VIII, IX).

Резюмируя результаты своих исследований, И. И. Гинзбург, Г. Э. Наждакова и А. П. Никитина (1962) отмечают, что признаки гиббситизации отмечаются уже при слабом разложении пород, причем очень часто этот процесс минует стадии промежуточных продуктов (например, при выветривании базальтов). Намечая варианты последовательности выветривания изученных пород и выделяя различные промежуточные стадии преобразования первичных минералов, авторы работы, на которой мы так подробно остановились, называют свою схему гипергенных преобразований пород и минералов схемой возможных превращений, т. е. не настаивают на ее безупречности и универсальности. Действительно, проследив процессы выветривания на различных уровнях элювиального профиля, можно лишь констатировать преобладание той или иной минеральной трансформации в определенной части разреза (гидрослюдизация, каолинизация, гиббситизация), но никак не стадийность превращений.

Вопрос о стадийном изменении минералов в термодинамических условиях земной поверхности чрезвычайно важен для правильного представления эволюции геохимических процессов гипергенеза. Поэтому авторы ознакомились с большим ко-

личеством работ, где затрагивается эта проблема, ограничившись, естественно, теми из них, которые касаются современных процессов выветривания, чтобы исключить наложенное минералообразование. При этом предпочтение отдавалось исследованиям с тонкой (рентгеновской) идентификацией вещественного состава.

Наиболее «длинную» цепь достоверно установленных стадийных изменений можно найти в работах В. П. Петрова (1962) и И. П. Герасимова (Gerasimov, 1964). Во всех этих публикациях приводятся доказательства перехода полевых шпатов в гиббсит через галлуазитовую стадию. Последовательность наблюдается как парагенезис всех трех минералов: в изотропной массе галлуазита, изоморфно замещающей полевые шпаты, прослеживаются небольшие выделения гиббсита. Вместе с тем ряд исследователей, например М. Гольдман, Дж. Трэси (Goldman, Trasey, 1946) и М. Гольдман (Goldman, 1955), скрупулезно изучавших взаимоотношения минералов в арканзасских бокситах, решительно отвергают возможность образования гиббсита через каолиновую стадию. Процесс каолинизации они рассматривают как вторичный по отношению к формированию бокситового материала. По-видимому, нет смысла приводить убедительные, хорошо аргументированные доказательства ресубликации гиббсита из работ американских авторов, с которыми можно подробно ознакомиться по первоисточнику. Процитируем лишь основной вывод из работы М. Гольдмана (Goldman, 1955, с. 70): «...гипотеза, по которой боксит — продукт более продолжительного выветривания, в процессе которого каолин, являющийся сам по себе продуктом десиликации, теряет свой кремнезем, несостоятельна». Как видим, одни и те же парагенетические соотношения каолинита (галлуазита) и гиббсита, наблюдаемые в коре выветривания, трактуются далеко не однозначно. Многие здесь, вероятно, зависят от степени приверженности исследователя к теории стадийного изменения минералов. Сторонники этой концепции непременно стараются отыскать и интерпретировать факты, предсказываемые теорией, нередко втискивая в ее рамки противоречивые наблюдения с помощью нестрогих, а иногда и сомнительных рассуждений. Значительно меньше исследователей, не скованных влиянием концепции последовательных минеральных трансформаций, которых не обескураживают факты, не укладывающиеся или опровергающие основные правила теории, и тех, которые выставляют против этих правил контраргументы.

Однако даже в тех случаях, когда не только наблюдения над природными парагенезисами, но и структурные исследования новообразованных минеральных фаз, казалось бы, свидетельствуют не в пользу постепенной десиликации исходного материала в процессе выветривания для подтверждения справедливости теории стадийных превращений в зоне гипергенеза,

нередко создаются тщательно разработанные гипотезы, касающиеся механизмов деструкции некоторых минералов.

Особенно отчетливо это проявилось при изучении взаимоотношений гиббсита и каолинита. Как известно, наличие подбокситовой каолиновой зоны в полных профилях выветривания всегда считалось достаточным доказательством того, что каолинит не только предтеча свободного глинозема, но и его основной источник. Между тем если замещение исходных алюмосиликатов гиббситом — явление бесспорное, то процесс образования кристаллической гидроокиси алюминия по каолиниту, как мы отмечали выше, часто вызывает сомнения и принимается не всеми. Е. Г. Куковский (1971), например, указывает, что каолинит наделен особыми качествами, которые определяют его высокую устойчивость в гипергенных условиях.

Прежде всего элементарный слой структуры этого минерала наиболее низкоэнергетичен, в нем отсутствуют нестехиометрические замещения среди внутрислоевых катионов, требующие компенсации дефицитных зарядов из межслоевых позиций. Это чрезвычайно благоприятно для взаимодействия смежных слоев посредством водородных связей и, таким образом, предотвращает всякую возможность проникновения в межслоевое пространство ионов и молекул. Чтобы выйти из создавшегося затруднительного положения, т. е. найти объяснение механизму разрушения прочной каолинитовой решетки до свободного глинозема и кремнезема, Е. Г. Куковский предполагает наличие интенсивных механических воздействий на каолинит при формировании профиля выветривания, которые обуславливаются процессами денудации, размыва, резких колебаний температур и т. п. В результате каолинит переходит в деструктурированное состояние, приобретает несовершенную структуру и значительно легче разлагается на глинозем и кремнезем.

Этот процесс имитировался Е. Г. Куковским (1971) в лабораторных условиях при помощи датчика ультразвуковых колебаний, который кавитационными взрывами вызывал механическое дробление минералов. При электродиализе каолинита из коры выветривания Высокопольского месторождения бокситов, сопровождающегося ультразвуковой обработкой, было получено небольшое, но улавливаемое дифрактограммой количество гиббсита.

Несмотря на положительный результат проведенного Е. Г. Куковским эксперимента, его нельзя, по-видимому, считать даже приближенной моделью естественного процесса латеритизаций. Латеритные профили, сохраняющие в большинстве случаев структуру материнских пород, вряд ли подвергались такой сильной механической обработке. Кстати сказать, ссылки упомянутого автора на денудацию и размыв не имеют никакого отношения к процессам формирования остаточных кор выветривания, а резкие колебания температур вообще не характерны

4371

для тропических областей, к которым приурочены латериты. Каолинит с неупорядоченной структурой скорее всего типичен для переотложенных продуктов коры выветривания, испытавших более или менее длительную транспортировку. Е. Г. Куковский, вероятно, и сам не вполне удовлетворен предложенным механизмом разложения каолинита до свободного глинозема в корах выветривания *in situ*, так как подводя итог своим экспериментам, отмечает: «...процесс латеритизации с превращением каолинита в гиббсит следует рассматривать как особый процесс, связанный со специфическими условиями выветривания. В этой связи минералы свободного глинозема не могут считаться конечными продуктами выветривания в общей схеме минералогических превращений при выветривании, а таким продуктом, несомненно, является каолинит, хотя полностью устойчивым в гипергенных условиях он может не быть» (Куковский, 1971, с. 9).

Тем не менее большинство исследователей по установившейся традиции считают минералы свободного глинозема конечными продуктами выветривания, относя к более ранним стадиям разложения пород гидрослюды, монтмориллонит и каолинит, поскольку в полных профилях последние слагают нижние зоны коры выветривания. Выше было сказано, что такая интерпретация развития процессов минералообразования сомнительна. Изучение пород в тропических и субтропических регионах часто не подтверждает теорию стадийных минеральных трансформаций. Существует немало фактов, которыми нельзя пренебрегать и которые труднообъяснимы с точки зрения общепринятых представлений о развитии элювиальных профилей. Мы акцентируем на них особое внимание, так как эти факты имеют большое теоретическое значение для понимания элювиального процесса в целом и в то же время касаются важной проблемы генезиса бокситов.

Таблица 1

Химический состав эпидиорита и первых продуктов его изменения (%) по Дж. Гаррису (Harrison, 1933)

Порода	SiO ₂ ^{своб}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ
Слой корки	0,05	2,4	54,16	11,84	—	0,98	—	0,14	0,18	0,18	0,09	30,22	100,24
Эпидиорит	—	49,06	18,87	1,89	4,51	0,88	0,54	11,7	10,95	0,97	0,06	0,43	99,96



Убедительное доказательство непосредственного перехода исходных пород в минералы свободного глинозема пожалуй впервые приведено в классической работе Дж. Гаррисона (Harrison, 1933), изучавшего процессы выветривания в Британской Гвиане. Автор указывает, что свежая материнская порода (эпидиорит) в условиях влажного климата (2700—3800 мм среднегодовых атмосферных осадков) очень быстро превращается в гиббсит. Первичный латерит образует непосредственную корку на поверхности эпидиорита толщиной не более 4 мм. Она состоит из мелких кристаллов гиббсита, окислов железа и небольшого количества измененных полевых шпатов. Насколько резко отличаются химические составы эпидиорита и обволакивающей его корки, можно судить по табл. 1.

Детальные минералогические и химические исследования бокситов и «горшечных глин» Британской Гвианы привели Гаррисона к убеждению, что «первым минералом, образующимся из плагиоклаза, является гиббсит» (Harrison, 1933, с. 37, курсив его)¹.

Как уже упоминалось выше, наблюдения Гаррисона впоследствии были подтверждены в широко известных работах по арканзасским бокситам М. Гольдмана и Дж. Трэси (Goldman, Tracey, 1946), М. Гордона и Дж. Трэси (Gordon, Tracey, 1952), М. Гольдмана (Goldman, 1955) и М. Гордона и др. (Gordon et al., 1958), где приводились неоспоримые доказательства прямого и полного замещения полевых шпатов микрокристаллическим гиббситом.

С 1953 по 1956 г. очень интересные исследования процессов латеритизации долеритов в бассейне р. Конкуре (Гвинея) были выполнены Ж. П. Лажуани и М. Бонифа (1964), тщательно изучивших серию образцов выветрелых пород, начиная с неизменных долеритов. С помощью тонких инструментальных методов они показали, что свежая порода довольно резко сменяется 45-сантиметровой коркой так называемого «желтого пряника», в которой плагиоклазы почти полностью превращены в гиббсит, а пироксены замещены гетитом. Эти минералы образуются непосредственно за счет долерита, хотя, по словам авторов, здесь присутствует некоторое количество глинистых минералов. Ин-

¹ Любопытно, что впоследствии, когда теория стадийных изменений минералов получила широкое распространение, наблюдения Дж. Гаррисона (Harrison, 1933), М. Гольдмана и Дж. Трэси (Goldman, Tracey, 1946) были поставлены под сомнение. Например, В. Т. Аллен указывал: «... следует детально исследовать район с целью определить значение процесса каолинизации как промежуточного этапа в процессе... выветривания и превращения в бокситы в опровержение теории непосредственного образования гиббсита...» (Аллен, 1959, с. 57). Позднее В. Д. Келлер (Keller, 1964) исследовал образцы из коры выветривания тех же массивов, какие изучал Дж. Гаррисон и даже при больших увеличениях он не обнаружил промежуточных продуктов между гиббситом и полевыми шпатами.

терпретируя результаты своих наблюдений, Ж. П. Лажуани и М. Бонифа (1964) приходят к однозначному выводу: «Несомненно, гиббсит — первый минерал, имеющий кристаллический характер, который образуется за счет полевого шпата...» (Лажуани, Бонифа, 1964, с. 255). «Этот минерал появляется и начинает кристаллизоваться в первую стадию выветривания алюмининовых минералов (главным образом плагиоклаза), даже когда они еще не разложились» (там же, с. 256).

Оригинальный анализ процесса выветривания вулканических пород низовьев р. Конго провел Р. Волла (1964). С образцов, отобранных с контакта неизмененных и выветрелых пород, он последовательно делал тонкие в несколько сотых миллиметра срезы, порошки которых подвергались рентгеноструктурному, дифференциально-термическому и химическому исследованию. Р. Волла установил, что начиная с 6 мм от контакта резко уменьшается содержание полевого шпата и одновременно появляется гиббсит, количество которого быстро и довольно ощутимо возрастает. На основании этого автор заключает: «Таким образом, результаты рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов хорошо согласуются и указывают обычно на непосредственное превращение полевого шпата в гиббсит и полное отсутствие каолинита» (Волла, 1964, с. 270).

Несколько интересных примеров гиббситизации алюмосиликатных пород на ранних стадиях выветривания можно найти в работах Н. А. Лисицыной (1962, 1966, 1973), Н. А. Лисицыной и Ю. А. Богданова (1968). Так, например, в четвертичных красноземах Батумского побережья Кавказа, развивающихся на авгит-лабрадоровых порфиритах и их туфах, по данным рентгеноструктурного анализа гиббсит фиксируется в слабо выветрелых породах. Он замещает кристаллы пироксена и хлорита, образует псевдоморфозы по полевым шпатам, выполняет пустоты, поры и мелкие трещинки. Помимо этого гиббсит замещает некоторые акцессорные минералы, в составе которых отсутствует алюминий, например апатит (Лисицына, 1962, 1973).

В сравнительно маломощном (6—7 м) элювии гранитов на о. Маэ (Сейшельские острова) Н. А. Лисицына и Ю. А. Богданов (1968) выделяют одну кварц-гиббсит-каолинитовую зону, в которой гиббсит играет существенную роль (до 34%). Авторы полагают, что граниты здесь разлагаются до каолинита с выделением довольно значительных количеств глинозема, кристаллизующегося в виде гиббсита.

Процессы ферралитизации широко развиваются на молодых покровах плейстоценовых базальтов серии Колоа (Гавайские острова).

Последовательность гипергенного изменения оливиновых базальтов на о. Кауаи детально исследовалась А. Т. Абботом (Abbot, 1958), который установил, что переход от неизмененных пород к выветрелым чрезвычайно резкий и тонкий, в букваль-

Химические составы неизмененного базальта и покрывающей его корки (%) по Абботу (1958)

Порода	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ своб	П. п. п.
Неизмененный базальт . .	40,14	8,04	16,16	4,82	12,56	12,63	1,78	0,39	0,58	Не опр.
Покрывающая корка . . .	3,91	40,59	24,86	4,28	Не обн.	0,34	0,05	0,06	0,17	24,06

ном смысле сравнимый с лезвием ножа. Особенно хорошо такие контакты видны в сфероидальных формах останцов базальта, на поверхности которых развивается корка из выветрелого материала толщиной около 30 см. Причем переходная зона от свежих базальтов к выветрелым не превышает 1 мм. Насколько различаются химические составы покрывающей корки и неизмененного субстрата, по которому она развивается, можно судить по анализам, приведенным в табл. 2.

Основным источником гиббсита при выветривании базальтов А. Т. Аббот (1958) считает плагиоклаз среднего состава. Тригидрат окиси алюминия развивается в виде псевдоморфоз по кристаллам полевых шпатов, мелкокристаллических скоплений в основной массе, а также выполняет трещинки и пустоты. Автор несколько не сомневается в том, что полевые шпаты изменяются непосредственно в гиббсит, минуя промежуточную стадию каолинита.

Аналогичные взаимоотношения неизмененных пород с покрывающими их ферралитными образованиями отмечались и на других островах (Мауи, Оаку, Гавайи) Гавайского архипелага (Sherman e. a., 1964; Лисицына, 1973; Валетон, 1974). Правда, в отличие от профилей выветривания, изучавшихся А. Т. Абботом (1958), здесь в слабо измененных породах совместно с гиббситом часто присутствует галлуазит, который, как полагают, можно рассматривать как промежуточную фазу аллитизации базальтов (Лисицына, 1973) или как продукт разложения алюмосиликатных минералов, формирующийся одновременно с гиббситом (Nakamura, Sherman, 1965). Существует и другая точка зрения, высказываемая С. Х. Паттерсоном (Patterson, 1964), Г. Д. Шерманом и др. (Sherman e. a., 1964) о том, что образованию гиббсита предшествовала стадия гелей или коллоидов, из которой впоследствии кристаллизовался тригидрат алюминия. Подобная версия сомнительна, т. к. в этом случае невозможно объяснить процессы псевдоморфного замещения полевых шпатов и других минералов, повсеместно фиксируе-

мых авторами в выветрелых толщах, а также сохранение первичной текстуры базальта в продуктах его гипергенной переработки.

Профили выветривания на Гавайских островах, несмотря на сравнительно молодой возраст, достигают 18—30 м. Базальтовая серия Колоа не древнее среднего плейстоцена: формирование сапролита, по данным Паттерсона (1964), начинается вскоре после остывания лавы, так как на современных базальтовых покровах растительность развивается уже через 4 месяца после излияния.

Факты аллитизации пород кислого и основного состава на ранних стадиях выветривания приведены в работе И. П. Герасимова и А. И. Ромашкевич (1964), изучавших современные латеритные образования на территории лесной Гвинеи. В горизонте литомаржа (горизонт С), развивающегося по крупнозернистым катаклазированным гранитам, на глубине 1,5—2,5 м от поверхности наблюдается, по свидетельству авторов, полная гиббситизация всех полевых шпатов. В результате разрушения биотита, количество которого невелико (3—5%), в этой же зоне совместно формируются окислы железа, каолинит (галлуазит) и гиббсит.

Как и на гранитах, горизонт литомаржа долеритов также ферралитизирован. Полевые шпаты полностью превращены в гиббсит, образующий кристаллы размером от 0,01 до 0,04 мм. При этом полевые шпаты переходят в гиббсит либо непосредственно, либо через галлуазитовую стадию, которая, по мнению И. П. Герасимова и А. И. Ромашкевич (1964), является чрезвычайно кратковременной, так как мощность переходной зоны, прилегающей к свежей породе, не превышает 5—6 мм. Общая мощность гвинейской коры выветривания около 2,5—3 м или несколько больше.

В другой работе И. П. Герасимов (Gerasimov, 1964), обобщая данные по современным латеритам, отмечает, что мощность хорошо развитых латеритов может достигать 10 м и более, а менее развитых обычно не превышает 2—3 м, хотя в них, как и в глубоко проработанных профилях, выделяются три основных горизонта или зоны (А, В и С).

Доказательства формирования гиббсита на ранних стадиях развития выветривания приведены в работе В. А. Броневого и др. (1972). Авторы указывают, что найденные на плато Фута-Джалон (Западная Африка) орудия древнего человека, возраст которых определяется от 40—100 до 6—8 тыс. лет, покрыты латеритной коркой, содержащей от 5 до 15% гиббсита. В этом отношении интересны исследования современного выветривания биотит-плагиоклазовых гнейсов и гранитных пород в штате Джорджия (США), проведенные В. Грантом (Grant, 1964, 1966). Изучив в общем около 230 образцов, последовательно отобранных из свежих и выветрелых пород, автор пришел к выводу, что первым продуктом выветривания гранитов и гнейсов является

гиббсит, который впоследствии может трансформироваться в каолинит, чем, по его мнению, и объясняется более высокий процент тригидрооксида алюминия по отношению к каолиниту.

Гиббсит нередко является существенной составной частью почв, развивающихся в субтропических и тропических регионах на самых разнообразных породах. Так, например, тригидрат окиси алюминия в изобилии встречается в почвах, образовавшихся за счет вулканических пеплов в Южной Корее (Shim e. a., 1971; Choi, 1971) и Японии (Matsui e. a., 1971), африканских почвенных профилях, сформированных на кристаллических породах в зоне саванны и дождевого леса (Дюшофур, 1970), латеритных почвах Индии, Китая и Бразилии (Gerasimov, 1964).

Любопытно, что почвоведы, в отличие от литологов, дают совершенно иную схему преобразования первичных минералов в зоне выветривания. В частности, это можно продемонстрировать кратким изложением исследований процессов почвообразования, выполненных Дж. Дельвином (Delvigne, 1965) в экваториальной Африке.

В долине р. Биа (Берег Слоновой Кости) Дж. Дельвинь изучил серию плейстоценовых профилей выветривания на крупнозернистых гранодиоритах и амфиболитах, выделив три фациальные разновидности коры выветривания в зависимости от их гипсометрического положения и характера рельефа (рис. 3).

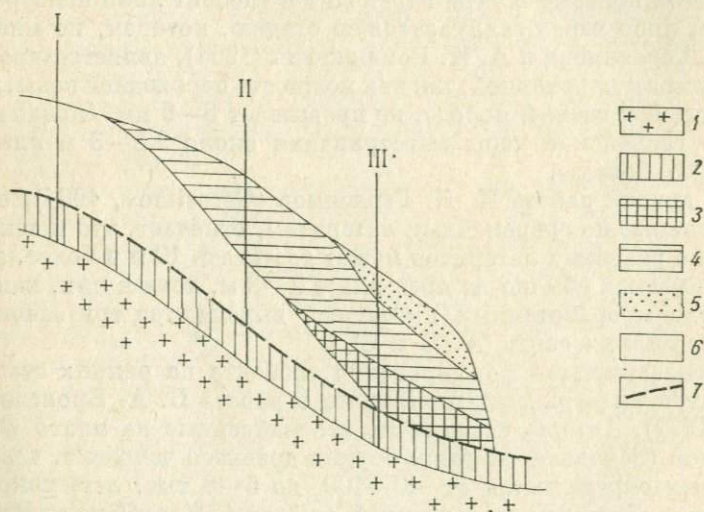


Рис. 3. Фашии ферралитных почв в южной части Берега Слоновой Кости (по Дельвину, 1965).

1 — неизмененные породы; 2 — зона начального выветривания; 3 — накопление кремнезема, гели → каолинит; 4 — накопление кремнезема; гиббсит → каолинит; 5 — горизонт коллювиальных образований; 6 — накопление гиббсита, гели → гиббсит; 7 — фронт выветривания.

Первый фациальный тип, приуроченный к верхним частям склонов, построен наиболее просто: выветрелые породы резко сменяются свежими и зона перехода между ними не превышает нескольких миллиметров. Новообразованные минералы представлены только гиббситом и гетитом. Второй тип (средняя часть склонов) более усложнен. Здесь горизонт продуктов выветривания немного мощнее и помимо гиббсит-гетитовой минеральной ассоциации присутствует каолинит. Причем, как полагает Дж. Дельвинь, последний формируется за счет рессиликации гиббсита. Третий тип (нижняя часть склонов) отличается преобладанием в выветрелых породах каолинита, который формируется не только в результате преобразования гиббсита, но и непосредственно по исходным минералам.

Следует подчеркнуть, что по свидетельству Дж. Дельвиня (1965), ни в одном из профилей не отмечалось десилификации каолинита до гиббсита. Во всех без исключения случаях тригидроокись алюминия формировалась за счет разложения минералов исходных пород. Общая схема трансформации первичных минералов в новообразованные, по Дж. Дельвиню, выглядит следующим образом:

первая фациальная зона: плагиоклаз → гиббсит; пироксен → гетит; вторая зона: плагиоклаз → гель → гиббсит; пироксен → гетит; третья зона: плагиоклаз → гель → гиббсит → каолинит; пироксен → боулингит → гель → гетит; биотит → вермикулит → каолинит.

Как видим, в одной и той же климатической зоне, на одних и тех же породах, на одном и том же склоне, но на разных уровнях формируются различные по строению профили выветривания.

Примерно такая же гипсометрическая дифференциация кор выветривания отмечается и в Индии в районах Шеварой-Хиллс и Голубых озер, где в верхних частях склонов доминируют ферралиты, а в нижних — высококремнистые сиаллиты (Валетон, 1974). Тем не менее в обоих случаях в начальную стадию выветривания образуются тонкие пленки гиббсита по трещинам в полевых шпатах и других алюмосиликатных минералов.

До сих пор речь шла об образовании гиббсита на ранних стадиях выветривания в условиях влажного тропического или субтропического климата. Однако сейчас имеется немало фактов нахождения тригидроокиси алюминия в слабоизмененных породах умеренных климатических зон. Одно из первых таких наблюдений приводит в своей работе В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1929). В частности, он отмечал присутствие свободного глинозема в продуктах выветривания норвежских лабродоритов и пришел к выводу, что латериты могут формироваться даже в полуарктических условиях.

Такие же наблюдения процесса гиббситизации в условиях Заполярья имеются в широко известной книге С. И. Бенеслав-

ского, где он пишется: «Гиббсит наблюдается летом после дождей на поверхностных выходах нефелиновых пород в Хибинах, Кольский полуостров» (Бенеславский, 1974, с. 26). Как видим, в данном случае процесс гиббситизации чрезвычайно скоротечен и вряд ли ему предшествовали промежуточные стадии изменения исходных минералов.

Присутствие гиббсита в плейстоценовых почвах юго-востока США описано многими авторами (Hendriks, Fry, 1930; Jackson *et al.*, 1948; Krebs, Tedrow, 1968; Lodding, 1964). Как сообщают Ж. Дижон и Ж. Гийо (Dejon, Guyot, 1971), гиббсит фиксируется в глинах дресвы и почвах, образовавшихся на лейкократовых гранитах в северной части Франции (департаменты Морван и Лимузен). Аналогичные факты об образовании гиббсита в продуктах современного выветривания гранитов, основных и ультраосновных пород на территории Северного Уэльса, Шотландии и Юго-Западной Англии приводятся в работах Д. Ф. Белла (Ball, 1964), М. Дж. Вильсона (Wilson, 1969), К. Р. Грина и М. Дж. Идена (Green, Eden, 1971), К. М. Райса (Rice, 1973) и И. Р. Башама (Basham, 1974).

По наблюдениям К. М. Райса (Rice, 1973), возраст элювия на гранитах Карменеллис (Юго-Западная Англия) не древнее начала бронзового века, т. е. не более 4 тыс. лет. Примерно таким же временем датируются продукты выветривания габброидных пород в Северо-Восточной Шотландии (Basham, 1974). Во всех случаях относительная степень химического преобразования материала невелика. Так, например, И. Р. Башам (1974) указывает, что при изменении габбро разлагается не более 30% исходных минералов и тем не менее рентгеновскими методами здесь четко устанавливается гиббсит.

В выветрелых гранитах п-ова Корнуэлл (Юго-Западная Англия), элювий которых содержит до 50% первичных минералов (олигоклаза, микроклина, кварца и мусковита), гиббсит является доминирующим минералом в особенности в нижних горизонтах коры выветривания (Rice, 1973).

О современных процессах бокситообразования в Сибири сообщил Р. Я. Складов (1972). В бассейне р. Май на широте 57—60° при среднегодовой температуре $-8,6^{\circ}\text{C}$ он обнаружил гиббсит-гетитовые продукты, сформированные за счет выветривания докембрийских пород лахандинской свиты.

Нами гиббсит был найден в трещиноватых зонах верхнепротерозойских кристаллических сланцев голоуспенской свиты, которые обнажаются в береговых обрывах оз. Байкал недалеко от пос. Бол. Голоустное. Вертикальные трещины, расскающие породы, служат естественной дренажной системой для поверхностных вод и атмосферных осадков, и их стенки обычно заметно изменены процессами гипергенного преобразования. Микрокристаллический гиббсит встречен среди буро-коричневых измененных сланцев, где он ассоциирует с гетитом, галлуа-

зитом, аллофаном и метаалюминитом (Мазилов и др., 1975). Интересно, что при гиббситизации пород тригидроокись алюминия часто не только заполняет пустоты и трещины или замещает кристаллы полевых шпатов, но и разъедает кварцевые зерна (Герасимов, Ромашкевич, 1964; рис. 1, микрофото *a*). Это явление, насколько нам известно, впервые было зафиксировано Н. А. Лисицыной и М. В. Пастуховой (1964) в меловых бокситах Тургайского прогиба, где подобный процесс коррозии развит довольно широко. Здесь важно отметить тот факт, что нередко на ранних стадиях выветривания происходит своего рода тотальная гиббситизация пород, т. е. замещению подвергаются не только содержащие алюминий природные соединения, но и целый ряд других свободных от него минералов. Например, такой тип аллитизации отмечался В. П. Петровым (1962) в одном из районов Юго-Восточной Азии. Он, в частности, указывал, что гиббсит разрастается независимо от первоначальных границ минералов базальта, развиваясь как по плагиоклазу, так и по основной массе породы.

Это напоминает метасоматические процессы, которые, как известно, включают полное изменение минеральных ассоциаций под воздействием поровых растворов. Выветривание так же, как и метасоматоз, происходит без изменения объема породы, в результате чего сохраняются реликты структуры и текстуры, образуются псевдоморфозы, т. е. выполняется правило Линдгрена. Д. С. Коряжинский указывал, что «...изотермический метасоматоз не может протекать посредством постепенного изменения химического и количественного минерального состава в замещаемой породе. ...Поэтому инфильтрационное изотермическое замещение должно выражаться в основном в образовании резких фронтов замещения одних минералов другими» (Коряжинский, 1969, с. 21), что типично для подавляющего большинства профилей выветривания. Резкие фронты замещения в коре выветривания наблюдаются не только при трансформации отдельных минеральных фаз, но часто фиксируются и макроскопически, например при формировании более или менее мономинеральных бокситовых горизонтов, непосредственно контактирующих с материнским субстратом.

Другой конвергентной чертой выветривания и метасоматоза является уменьшение числа сосуществующих минералов с тенденцией к мономинеральности в процессе развития гипергенных профилей и метасоматических колонок. Это положение, по-видимому, не требует специального рассмотрения, так как прямым доказательством ему служат полные профили кор выветривания.

Из приведенных примеров современного и молодого выветривания различных по составу пород нельзя не видеть, что уже в самом начале образования элювия, когда в результате воздействия поверхностных процессов формируется очень небольшой

по мощности слой выветрелого материала, гипергенный профиль отчетливо дифференцируется на минеральные зоны. И это только что зародившийся (в масштабе геологического времени) элювий можно считать миниатюрным аналогом многометровых кор выветривания, поскольку в нем выделяются все или почти все минеральные зоны, характерные для хорошо развитых элювиальных профилей. Маловероятно, чтобы такие маломощные коры выветривания, образовавшиеся в сравнительно короткий срок, развивались стадийно по классической схеме — каждая вышележащая зона за счет нижележащей. Здесь дело не только в незначительной мощности всего профиля выветривания и его отдельных минеральных зон, не превышающих первые десятки сантиметров, но и в законченности самого процесса преобразования исходных пород.

Так, если исходить из традиционных представлений о последовательности формирования продуктов элювиальной переработки первичного алюмосиликатного субстрата, то в данном случае следует полагать, что выветривание прошло до конца, до образования конечных минералов (гиббсита). По-видимому, мало кто согласится с подобной интерпретацией и осмелится утверждать, что рассмотренные выше эфемерные коры выветривания Бразилии прекратили свое развитие. Безусловно, процесс развития элювия будет продолжаться и его мощность постоянно нарастать до тех пор, пока продукты выветривания не будут изолированы от внешних воздействий надежной осадочной покрывкой. Но в таком случае объяснить дальнейшее разрастание зональных кор выветривания с помощью «восходящего» механизма развития элювиального профиля невозможно или чрезвычайно трудно. Если в разрезе профиля выветривания при его последующей эволюции будут сохраняться все возникшие ранее минеральные зоны с первоначальным относительным соотношением мощностей, то очевидно, что рост зон будет происходить одновременно, а их разрастание сверху вниз, т. е. диаметрально противоположно классической схеме. Когда же по каким-либо причинам условия совместного сосуществования зон нарушатся и физико-химическое равновесие в системе сдвинется в сторону предпочтительного образования какого-либо из минералов, преимущественное развитие получит соответствующий минеральный горизонт, увеличение мощности которого произойдет за счет смежных зон.

ФОРМЫ МИГРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТЬ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Процессы разложения горных пород и минералов и перераспределение химических элементов в различных профилях выветривания совершаются под действием растворов, «агрес-

сивность» которых по отношению к горным породам зависит от состава вод и прежде всего от количества содержащихся в жидкой фазе углекислого газа и кислорода — основных регуляторов кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий в природных средах.

Главную массу выветривающегося материала составляют кремний, алюминий, железо, титан, кальций, магний, калий и натрий, участвующие в построении кристаллических решеток минеральных новообразований в корах выветривания. Поэтому надежную информацию о механизме гипергенного преобразования пород и его особенностях можно получить лишь в том случае, если в достаточной мере известны формы миграции перечисленных элементов и динамика их поведения. При физико-химическом моделировании природных систем точная оценка форм нахождения того или иного компонента в водном растворе в зависимости от pH и Eh тем более важна, так как только на основе строго составленных уравнений реакций можно приблизить рассчитанную модель к природной системе.

Прежде чем перейти к рассмотрению форм миграции элементов и их количественному содержанию в водных растворах с различной величиной водородного показателя, следует хотя бы кратко коснуться некоторых карбонатных равновесий, которые главным образом и определяют pH среды гипергенеза. Мы далеки от мысли полагать, что кислотно-щелочной режим водного раствора не изменяется или изменяется очень мало в результате взаимодействия жидкой фазы с горными породами, т. е. считать pH только причиной, а не следствием минеральных изменений, происходящих в зоне выветривания.

В процессе выщелачивания при высвобождении из кристаллических решеток исходных минералов катионов оснований (Na, K, Ca, Mg) и постепенном накоплении их в циркулирующих растворах вместе с эволюцией компонентного состава будет происходить и изменение pH . С другой стороны, на первоначальном этапе гипергенеза, когда просачивающиеся через породы атмосферные осадки начинают реагировать с субстратом, интенсивность химического выветривания и тип новообразованных минеральных продуктов будет во многом определяться исходным кислотно-щелочным режимом водной среды, который, в свою очередь, зависит от парциального давления углекислого газа во внешней среде — атмосфере.

В некоторых случаях pH раствора, установившееся на первой стадии гипергенеза, может впоследствии почти не меняться. Это, например, характерно для растворов, проникающих с поверхности, т. е. насыщенных углекислотой в отношении атмосферного CO_2 , в породы, содержащие карбонатный материал. В подобной ситуации формируется буферный раствор, сохраняющий при реакциях выветривания почти постоянное значение pH (при условии избытка карбоната) вплоть до мо-

мента достижения равновесия. По-видимому, воздействие воды, близкой к равновесию с атмосферным углекислым газом, на карбонаты является основной буферирующей реакцией не только в океане (Garrels, 1965), но и в грунтовых водах зоны гипергенеза.

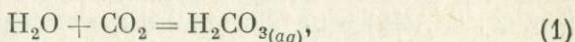
Таким образом, главным фактором, контролирующим рН водных растворов, вступающих во взаимодействие с горными породами при выветривании, на наш взгляд, следует признать величину парциального давления углекислого газа в атмосфере, находящейся в контакте с жидкой фазой.

Понятию «атмосфера» в данном случае мы придаем более широкий смысл, в отличие от общепринятого, включая сюда и газовую фазу почв, где парциальное давление углекислого газа может быть выше по сравнению с содержанием в обычном воздухе в 10—100 раз (Garrels, 1967). Так, например, в тропических условиях (повышенная температура и влажность) растительная масса подвергается интенсивной минерализации (по данным Ни (Nye, 1961)) до 1,3% в день от общего растительного отпада, т. е. полным превращением органического вещества в газы (CO_2 , H_2O и др.) и золу, что естественно повышает нормальное давление углекислоты в почвенной атмосфере.

Перейдем к теоретическому рассмотрению влияния парциального давления CO_2 на рН водных растворов.

СИСТЕМА $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

Просачиваясь через почвенный покров, метеорные воды вступают во взаимодействие с двуокисью углерода по реакции

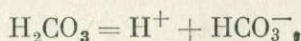


константа равновесия которой определяется выражением

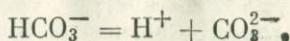
$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}}, \quad (2)$$

где $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ — активность компонента H_2CO_3 ; P_{CO_2} — парциальное давление углекислого газа.

Поскольку H_2CO_3 является двухосновной кислотой, то, очевидно, следует учесть ее диссоциацию по первой и второй ступени. Тогда



$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}; \quad (3)$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (4)$$

Учитывая диссоциацию воды

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^+ + \text{OH}^-, \\ K_w &= a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \end{aligned} \quad (5)$$

и электронейтральность раствора

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

или (предполагая, что коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах близки к единице)

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} + a_{\text{HCO}_3^-} + 2a_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (6)$$

путем несложного преобразования (1) — (6) можно выразить члены уравнения (6) через a_{H^+} и P_{CO_2} , т. е. получить функциональную зависимость $a_{\text{H}^+} = f(P_{\text{CO}_2})$ в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

В окончательном виде для $a_{\text{H}^+} = f(P_{\text{CO}_2})$ имеем

$$a_{\text{H}^+}^3 - K_w a_{\text{H}^+} - K K_1 P_{\text{CO}_2} - 2K K_1 K_2 P_{\text{CO}_2} = 0, \quad (7)$$

решение которого осуществляется методом Кардано.

В тех случаях, когда $P_{\text{CO}_2} > 10^{-5}$ атм, членами $K_w a_{\text{H}^+}$ и $2K K_1 K_2 P_{\text{CO}_2}$ ввиду их незначительности можно пренебречь и тогда выражение (7) значительно упрощается

$$a_{\text{H}^+}^3 = K K_1 a_{\text{H}^+} P_{\text{CO}_2}$$

или

$$a_{\text{H}^+}^2 = K K_1 P_{\text{CO}_2}, \text{ т. е.}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K + \text{p}K_1) - \frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2}. \quad (8)$$

Показательно, что при давлениях углекислого газа, близких к атмосферному ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-4} - 10^{-3,5}$), pH принимает значения, вполне сопоставимые с величиной водородного показателя в поверхностных метеорных водах.

В этой же связи представляют интерес экспериментальные исследования В. Д. Келлера и др. (Keller e. a., 1963) по растворению силикатных минералов и пород. Авторы провели две серии опытов: в одной из них силикаты растворялись в дистиллированной воде, а в другой — в воде, через которую пропусклся углекислый газ; растворение велось в открытом сосуде с целью установления равновесия между CO_2 в воздухе и раст-

воре. Здесь важно отметить два момента: 1) гидролиз минералов в дистиллированной воде в конечном итоге приводил к щелочной реакции среды, причем рН повышался в некоторых случаях до 9, т. е. превышал водородный показатель двойного дистиллята почти на три единицы; 2) при растворении силикатов в воде, постоянно «зараженной» углекислым газом, рН раствора в конце опыта максимально превосходил исходное значение только на полторы единицы и среда в течение эксперимента оставалась слабо кислой или близкой к нейтральной. Аналогичные результаты были получены Ж. Педро (1971), который изучал процессы выветривания кислых и основных пород. При отсутствии углекислоты в водах, пропускавшихся через породы, рН инфильтрата уже в самом начале эксперимента возрастал весьма значительно, тогда как в растворах с углекислым газом водородный показатель изменялся в сторону повышения сравнительно мало.

Таким образом, как в экспериментах В. Д. Келлера и др., так и в экспериментах Ж. Педро отчетливо проявляется рН — регулирующее действие CO_2 .

В природных средах углекислый газ обычный компонент, который постоянно присутствует в атмосфере, где его парциальное давление составляет около $10^{-3,5}$ атм. В большинстве поверхностных и подземных вод углекислота содержится в количестве от 2 до 200 мг/л, не говоря уже о фумарольных эманациях и углекислых источниках, концентрирующих CO_2 в количествах более чем 3 г/л (Clark, 1924). Поэтому можно полагать, что рН в естественных средах определяется главным образом концентрацией CO_2 .

СИСТЕМА $\text{MCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$

Карбонаты являются, по-видимому, наиболее распространенными минералами в осадочных породах. По данным Дегенса (Degens, 1965), они составляют около 20% всех седиментационных образований. В особенности это относится к кальциту. Пожалуй, ни одно химическое соединение не формируется при столь разнообразных условиях и не встречается в парагенезисе с таким широким кругом минералов, как карбонат кальция.

При взаимодействии вод, содержащих углекислоту с карбонатом кальция, как уже отмечалось выше, могут образовываться буферные растворы довольно значительной емкости, роль которых как контролирующего фактора рН становится весьма существенной. Рассмотрим, как будет влиять парциальное давление углекислоты на рН в этой трехфазной, трехкомпонентной системе.

Представим, что воды, насыщенные углекислотой, приходят в соприкосновение с твердой карбонатной фазой MCO_3 , где

$M - Ca^{2+}, Mg^{2+}$ и Fe^{2+} . Требуется найти количественное соотношение между pH и P_{CO_2} . Для этого используем соотношения (1) — (6), а также произведение растворимости карбоната двухвалентного металла:

$$\begin{aligned} MCO_3 &= M^{2+} + CO_3^{2-}; \\ K_{sp} &= (M^{2+})(CO_3^{2-}) \end{aligned} \quad (9)$$

и уравнение электронейтральности раствора

$$2[M^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]. \quad (10)$$

Выразив все члены уравнения (10) через P_{CO_2} и a_{H^+} , получим

$$\begin{aligned} 2K_{sp}a_{H^+}^4 + a_{H^+}^3KK_1K_2P_{CO_2} - a_{H^+}KK_1K_2K_wP_{CO_2} - \\ - a_{H^+}K^2K_1^2K_2P_{CO_2}^2 - 2K^2K_1^2K_2^2P_{CO_2}^2 = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

выражающее зависимость кислотно-щелочного режима от парциального давления углекислого газа в системе $MCO_3 - CO_2 - H_2O$.

Для кальцита уравнение (11) принимает вид

$$\begin{aligned} 10^{-7,94}a_{H^+}^4 + 10^{-18,14}a_{H^+}^3P_{CO_2} - 10^{-32,14}a_{H^+}P_{CO_2} - \\ - 10^{-25,94}a_{H^+}P_{CO_2}^2 - 10^{-35,97}P_{CO_2}^2 = 0, \end{aligned}$$

решение которого можно осуществить методом «проб и ошибок». В интервале концентраций ионов водорода 10^{-5} и ниже второй, третий и пятый члены уравнения (11) очень незначительны. Поэтому выражение (11) упростится до вида

$$10^{18} \cdot a_{H^+}^3 = P_{CO_2}^2$$

или

$$pH = 6,0 - \frac{2}{3} \log P_{CO_2}. \quad (12)$$

Аналогичные зависимости $pH = f(P_{CO_2})$ в системе $MCO_3 - H_2O - CO_2$ легко получить для других карбонатов.

Определив из уравнений (1) — (6) величину pH для заданного парциального давления CO_2 , при необходимости из уравнения (11) нетрудно вычислить активности других компонентов раствора $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, CO_3^{2-}, HCO_3^-$ и OH^- .

Из уравнений (7), (11) и (12) совершенно очевидно, что в природных условиях (имеются в виду условия гипергенеза), где парциальное давление углекислого газа не превышает $10^{-1,5}$ атм, равновесие карбонатов с водой, содержащей CO_2 , всегда будет устанавливаться в щелочной среде.

ФОРМЫ АЛЮМИНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Концепция о миграции алюминия в зоне гипергенеза в виде истинных растворов сейчас, по-видимому, мало кем подвергается сомнению. Иначе трудно объяснить образование бокситов на породах с очень низким содержанием глинозема и невозможно представить формирование пизолитов, сложенных гидратами окиси алюминия. Вопрос состоит в том, насколько велика роль алюминиевых растворов в процессе формирования рудных концентраций. В последние годы этот вопрос большинством исследователей решается отрицательно (Виноградов, 1957; Страхов, 1962; Горецкий, 1960; Бушинский, 1958; и др.). С другой стороны, имеются отдельные факты, которые свидетельствуют в пользу хемогенной гипотезы бокситообразования А. Д. Архангельского (1937). Так, в работе П. К. Теобальда и др. (1964) подробно описывается садка алюминия в форме гидрата из современных речных вод в штате Колорадо. По подсчетам американских исследователей, подобный механизм алюминия может привести к значительным накоплениям свободного глинозема.

Не углубляясь в анализ различных трактовок механизма бокситообразования, заметим, что независимо от того, какой бы точки зрения не придерживался исследователь, он неизбежно столкнется с проблемой динамики поведения алюминия в водных растворах и вопросами о формах его существования в воде, поскольку мобилизация этого элемента в зоне выветривания происходит путем реакций гидролиза алюмосодержащих минералов.

Для многих веществ виды ионов и молекул в водных растворах с различной величиной рН достаточно хорошо известны (Гаррелс, 1962; Гаррелс, Крайст, 1967; Helgeson, 1969). Вместе с тем имеется целый ряд весьма важных, с петрологической точки зрения, соединений, устойчивые растворенные формы которых в кислых, нейтральных и щелочных средах не вполне ясны. В частности, это касается алюминийсодержащих растворов, образующихся при растворении в воде окиси алюминия или гидролизе алюмосиликатов. Обычно замечают, что в кислой среде доминирует катион Al^{3+} , а в щелочной — анионы AlO_2^- , $H_2AlO_3^-$ или $Al(OH)_4^-$ (Шарло, 1965). Кроме того, в кислых средах наряду с катионом Al^{3+} предполагается существование мономерных ионов $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$, являющихся продуктами гидролиза Al^{3+} (Hem, Robertson, 1967; Helgeson, 1969), а также молекулярной формы $Al(OH)_3^0$ (Barnes, Laudise, Shields, 1963).

К сожалению, вопрос об устойчивости перечисленных алюминиевых компонентов в геологической литературе детально не обсуждался и точные количественные пределы рН, в которых

Термохимические данные для алюминиевых компонентов в водном растворе

Компонент	$\Delta G_{f_{298}}^0$ по экспериментальным данным	$\Delta G_{f_{298}}^0$ рассчитанные по (13)	Отклонение
Al^{3+}	-116,0	-115,71	-0,29
$AlOH^{2+}$	-166,04	-166,62	+0,58
$Al(OH)_2^+$	-216,24	-216,198	-0,04
$Al(OH)_3^0$	-264,937	-264,438	+0,5
$Al(OH)_4^-$	-311,095	-311,34	+0,15

Примечание. Среднеквадратичная ошибка $\sigma=0,372$.

могут стабильно существовать те или иные растворенные формы алюминия, фактически не определялись. В известной мере причиной этого явилось то обстоятельство, что до недавнего времени термохимические константы для некоторых алюминиевых ионов были неизвестны, а имевшиеся данные по свободным энергиям, несмотря на неравноценную точность определений у различных авторов, критически не оценивались. Поэтому, чтобы исключить серьезные ошибки при расчетах и построении диаграмм полей устойчивости алюмосодержащих компонентов в водном растворе, необходимо найти прежде всего удовлетворительный способ проверки исходных термохимических величин.

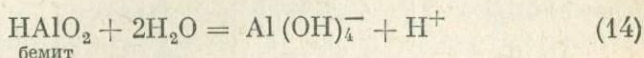
На основе средних значений стандартных изобарных потенциалов, вычисленных по экспериментальным данным различных исследователей (табл. 3), для Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_3^0$ и $Al(OH)_4^-$ была получена квадратичная зависимость величины $\Delta G_{f_{298}}^0$ от количества входящих в состав алюминиевого компонента гидроксильных групп. Зависимость описывается уравнением регрессии, рассчитанным по методу наименьших квадратов:

$$\Delta G_{f_{298}}^0 = -115,71 - 51,58 n_{OH^-} + 0,668 n_{OH^-}^2. \quad (13)$$

Рассчитанные по уравнению (13) значения стандартных изобарных потенциалов образования отличаются от средних экспериментальных значений на величину, не превышающую $\pm 0,6$ ккал (см. табл. 3), а отклонение от линии регрессии при вероятности 0,95 равно $\pm 1,04$ ккал, что не больше эмпирических погрешностей. Правда, при расчете средних значений для $\Delta G_{f_{298}}^0$ $Al(OH)_4^-$ мы не включили данные М. Раупача (Raupach, 1963), которые превышают величину, полученную нами по уравнению (13), почти на 2,5 ккал. Но, по-видимому, стан-

дартный изобарный потенциал алюминатного иона в данном случае завышен. Дело в том, что М. Раупач получил величину $\Delta G_{f,298}^0$ для $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, равную $-313,9$ ккал из константы реакции растворения «свежеосажденного» (fresh) бемита. Однако вполне вероятно, что этот свежеосажденный бемит содержал примесь рентгеноаморфной гидроокиси алюминия, растворяющейся в воде более предпочтительно, чем бемит, и, следовательно, имеющей большую константу растворимости.

Как показали более поздние эксперименты А. Л. Ризмана и др. (Reesman e. a., 1969) по растворимости природных бемитов (12 измерений), константа реакции



равняется $10^{-14,4}$, что ниже полученной М. Раупачем величины $K = 10^{-12,45}$ примерно в 100 раз и в пересчете на изменение свободной энергии реакции составляет около 2,7 ккал (разница между $-313,9$ и $-311,3$ $\Delta G_{f,298}^0$ для $\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

Совсем недавно экспериментальными исследованиями Н. Дезелича и др. (Dezelic e. a., 1971) по осаждению и гидролизу металлических ионов было также подтверждено, что константа, полученная М. Раупачем, характеризует растворение аморфной гидроокиси алюминия. Эти авторы получили значение $K = 10^{-12,62}$.

Как уже отмечалось, в водных растворах с щелочной реакцией среды алюминиевые ионы иногда изображаются в виде AlO_2^- или H_2AlO_3^- , т. е. рассматриваются в качестве производных метаалюминиевой или ортоалюминиевой кислот. Подобная трактовка строения анионов алюминия не без оснований вызывает возражения. Согласно расчетам С. И. Кузнецова и В. А. Деревянкина (1964), энергия связи между водородом и кислородом в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ примерно в 2,5 раза превышает ту, которую необходимо затратить на отрыв гидроксила от Al^{3+} . В связи с этим образование AlO_2^- и H_2AlO_3^- маловероятно. Но можно показать, что при расчетах химических равновесий форма написания однозарядного алюминиевого иона не имеет принципиального значения.

Реакция растворения гиббсита в воде неоднократно изучалась экспериментально. В табл. 4 приведены уравнения реакций взаимодействия гиббсита с щелочным раствором и соответствующие им константы равновесия по данным различных авторов, на основе которых были вычислены величины для анионов AlO_2^- , H_2AlO_3^- и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Результаты вычислений показывают, что значения стандартных изобарных потенциалов образования алюминиевых ионов отличаются друг от друга на величину, близкую к стандартно-

Термодинамические данные для реакции взаимодействия гиббсита с щелочным раствором

Реакция	pK _{эксп}	Источник	-ΔG _{f,298} ⁰ аниона Al		Отклонение
			по экспериментальным данным	по аддитивности	
Al(OH) ₃ + H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻ + H ⁺	15,3	Kittrick, 1966	310,03	311,3	-1,27
Al(OH) ₃ + OH ⁻ = Al(OH) ₄ ⁻	1,3	Кузнецов, Деревякин, 1964	310,93	311,3	-0,37
Al(OH) ₃ + OH ⁻ = AlO ₂ ⁻ + 2H ₂ O	1,27	То же	197,55	197,22	-0,37
Al(OH) ₃ + OH ⁻ = H ₂ AlO ₃ ⁻ + H ₂ O	0,53	Gayer, 1958	254,14	254,61	-0,47

Примечание. При вычислении стандартных изобарных потенциалов анионов использовались термодинамические данные из табл. 5.

му изобарному потенциалу воды. Это позволяет рассматривать анионы H₂AlO₃⁻ и Al(OH)₄⁻ как гидратированные ионы AlO₂⁻, т. е. Al(OH)₄⁻ = AlO₂⁻ · 2H₂O и H₂AlO₃⁻ = AlO₂⁻ · H₂O.

Аддитивность свободных энергий в ряду AlO₂⁻, H₂AlO₃⁻ и Al(OH)₄⁻ дает возможность вычислить сглаженные значения стандартных изобарных потенциалов однозарядных анионов алюминия (см. табл. 4). В качестве опорного значения была принята величина ΔG_{f,298}⁰ иона Al(OH)₄⁻, определенная по уравнению (13), для которой имеется наибольшее количество экспериментальных определений. Итак, если при расчетах химических равновесий с участием однозарядных алюминиевых ионов в качестве исходных данных принять значения стандартных изобарных потенциалов, вычисленных по принципу аддитивности, то независимо от того, какой из алюминат-ионов включен в уравнение реакции, результаты определений свободных энергий или констант равновесия реакций будут идентичными.

Помимо отмеченных форм алюминия, в растворах с высокой щелочностью иногда предполагается наличие комплексных ионов Al(OH)₅²⁻ и Al(OH)₆³⁻, стандартные изобарные потенциалы которых хотя и не определены экспериментально, но их можно

найти экстраполяцией по уравнению (13). Однако устойчивость этих комплексов сомнительна. Дело в том, что при их образовании только три гидроксильных аниона связываются с катионом Al^{3+} обычной валентной связью, тогда как четвертый и все последующие — донорно-акцепторной и вследствие этого легко отщепляются (Кузнецов, Деревянкин, 1964).

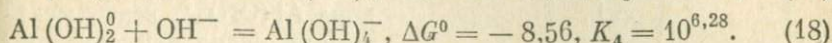
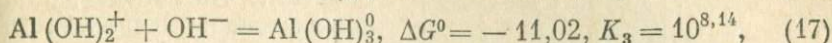
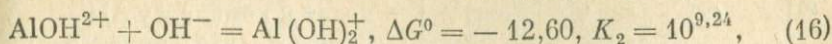
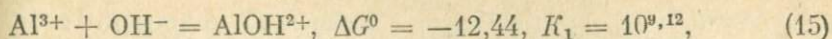
Пока были рассмотрены только мооядерные комплексные ионы алюминия. Между тем существует точка зрения, что в водных растворах ионы алюминия полимеризуют, образуя многоядерные комплексы. Так, например, по мнению П. Х. Хсу и Т. Е. Бэйтса (Hsu, Bates, 1964), в кислых растворах трехвалентный ион алюминия, последовательно присоединяя анионы гидроксила, образует шестизарядный комплекс $Al_6(OH)_{12}^{6+}$, представляющий замкнутое гексагональное кольцо, дальнейшая полимеризация которого может привести к формированию $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$ или $Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$. Существование полимерных комплексов алюминия отмечается и в щелочных средах. В частности, Х. Бринтзингер (Brintzinger, 1948) доказывал образование $Al_2(OH)_{10}^{4-}$ или $Al_2O_2(OH)_8^{6-}$, а Р. Дж. Мулинар и др. (Moolenaar e. a., 1970) отмечали наличие в щелочной обстановке комплекса $Al_2O(OH)_6^{2-}$.

Следует, однако, заметить, что полимерные модификации ионов алюминия обычно характерны для высоких концентраций этого элемента. Как указывают Р. Дж. Мулинар и др. (Moolenaar e. a., 1970), форма $Al_2O(OH)_6^{2-}$ преобладает только в тех растворах, где концентрация алюминия превышает или равна 1,5 М. В противном случае доминирует одноядерный комплекс $Al(OH)_4^-$. К аналогичному выводу склоняются А. Л. Ризман и др. (Reesman e. a., 1969), которые также отмечают, что возникновение полимерных ионов алюминия происходит в концентрированных растворах алюминия. Вероятнее всего, как показывают экспериментальные исследования (Hsu, 1967), полимеризация является результатом быстрого добавления к алюминиевым растворам ионов гидроксила, например при титровании $AlCl_3$ щелочью, и представляет собой процесс осаждения или кратковременную промежуточную стадию существования алюминия непосредственно перед образованием осадка. Наоборот, при медленном растворении гидроокиси алюминия будут формироваться мономерные комплексы.

Итак, для природных вод, содержащих крайне незначительные количества алюминия, преобладающими компонентами раствора следует, по-видимому, считать одноядерные ионы.

Рассмотрим распределение мооядерных форм алюминия в растворе в зависимости от кислотно-щелочного потенциала среды.

Последовательное образование алюминиевых комплексов можно представить следующими реакциями:



Очевидно, что общая концентрация ионов металла равна сумме концентраций всех компонентов

$$\begin{aligned} \Sigma[\text{Al}] = & [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + \\ & + [\text{Al}(\text{OH})_3^0] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]. \end{aligned} \quad (19)$$

Если выразить концентрации, связанные в комплекс ионов алюминия через Al^{3+} и OH^- , например $[\text{AlOH}^{2+}] = K_1[\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]$; $[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = K_1 K_2 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^2$ и т. д., а затем подставить в уравнение (19), то в конечном итоге получим

$$\begin{aligned} \Sigma[\text{Al}] = & [\text{Al}^{3+}] (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-]^2 + \\ & + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}^-]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}^-]^4). \end{aligned} \quad (20)$$

Обозначив долю ионов Al^{3+} через β , при общей концентрации алюминия, равной единице, будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma[\text{Al}]}{[\text{Al}^{3+}]} = \beta = \\ = \frac{1}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}^-]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}^-]^4}. \end{aligned} \quad (21)$$

Аналогичные выражения легко вывести и для других компонентов. Для общего случая выражение (21) принимает вид

$$\frac{\Sigma[\text{Al}]}{[\text{Al}^{3+}]} = \beta_i = \prod_{i=1}^{i=n} K_i [\text{OH}^-]^i / \sum_{i=0}^{i=n} K_i [\text{OH}^-]^i. \quad (22)$$

Вычисленные по (21) доли ионов в растворе (переведенные для удобства в проценты) в зависимости от рН среды приведены на рис. 4.

Преобладающим компонентом раствора в кислой среде (интервал рН = 1—4,8) является трехвалентный катион алюминия, на долю которого приходится от 35 до 100% всего компонентного состава раствора. При более высоких рН (интервал рН = 4,8—6) доминирует комплекс $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. В средах с величинами кислотно-щелочного показателя от 6 до 8 алюминий в растворе представлен в основном молекулярной формой $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, а при дальнейшем повышении рН роль главного алю-

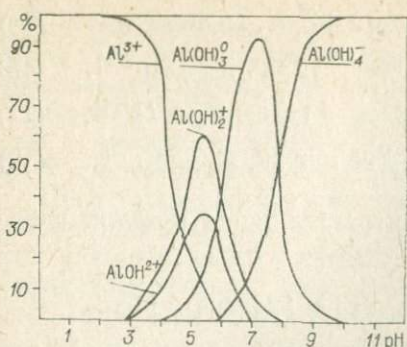


Рис. 4. Распределение форм алюминия в водном растворе в зависимости от pH.

сти которых охватывают почти всю шкалу pH.

Выявив распределение алюминиевых компонентов в водном растворе, необходимо дать оценку растворимости высокоглиноземистых минералов — окислов и гидроокислов алюминия.

Растворимость различных минеральных форм алюминия определяется общей концентрацией всех соединений данного элемента

$$S = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^0] + [Al(OH)_4^-], \quad (23)$$

где S — растворимость минеральной фазы в воде. Используя уравнения (15) — (18) и произведение растворимости соответствующего окисла или гидроокисла алюминия (K_{sp}), выразим слагаемые многочлена (23) через K_{sp} , ступенчатые константы K_i и концентрацию гидроксид-иона. Тогда для общего случая получим

$$S = K_{sp} \left(\frac{1}{[OH^-]^q} + \frac{K_1}{[OH^-]^{q-1}} + \frac{K_1 K_2}{[OH^-]^{q-2}} + \dots \right. \\ \left. \dots + K_1 K_2 \dots K_q + K_1 K_2 \dots K_{q+1} [OH^-] + \dots \right. \\ \left. \dots K_1 K_2 \dots K [OH^-]^{i-q} \right)$$

или

$$S = K_{sp} \sum_{i=0}^{i=n} K_i [OH^-]^{i-1}, \quad (24)$$

где $K_0 = 1$ по определению, а $K_i = K_1 K_2 \dots K_i$.

В результате подстановки конкретных числовых величин для K_{sp} и K_i имеем:

минерального компонента переходит к комплексу $Al(OH)_4^-$. Заметим, что концентрация положительно заряженного иона $Al(OH)_2^+$ всегда меньше или равна концентрации «смежных» катионов Al^{3+} и $Al(OH)_2^+$, т. е. этот компонент представляет собой неустойчивый метастабильный комплекс.

Таким образом, наибольшее значение для расчетов равновесий имеют ионы Al^{3+} и $Al(OH)_4^-$, поля устойчивости

$$S_{\text{гиббсит}} = \frac{10^{-33,93}}{[\text{ОН}^-]^3} + \frac{10^{-24,81}}{[\text{ОН}^-]^2} + \frac{10^{-15,56}}{[\text{ОН}^-]} + 10^{-7,43} + 10^{-1,15} [\text{ОН}^-], \quad (25)$$

$$S_{\text{бемит}} = \frac{10^{-33,36}}{[\text{ОН}^-]^3} + \frac{10^{-24,24}}{[\text{ОН}^-]^2} + \frac{10^{-14,99}}{[\text{ОН}^-]} + 10^{-6,58} + 10^{-0,58} [\text{ОН}^-], \quad (26)$$

$$S_{\text{диаспор}} = \frac{10^{-33,85}}{[\text{ОН}^-]^3} + \frac{10^{-24,72}}{[\text{ОН}^-]^2} + \frac{10^{-15,48}}{[\text{ОН}^-]} + 10^{-7,34} + 10^{-1,06} [\text{ОН}^-], \quad (27)$$

$$S_{\text{корунд}} = \frac{10^{-33,23}}{[\text{ОН}^-]^3} + \frac{10^{-24,41}}{[\text{ОН}^-]^2} + \frac{10^{-14,86}}{[\text{ОН}^-]} + 10^{-6,73} + 10^{-0,45} [\text{ОН}^-], \quad (28)$$

$$S_{\text{Al(ОН)}_{\text{аморф}}} = \frac{10^{-33,0}}{[\text{ОН}^-]^3} + \frac{10^{-23,18}}{[\text{ОН}^-]^2} + \frac{10^{-14,64}}{[\text{ОН}^-]} + 10^{-6,5} + 10^{-0,22} [\text{ОН}^-]. \quad (29)$$

Из всех рассмотренных минеральных форм алюминия наиболее растворимой является аморфная гидроокись, далее следуют корунд, диаспор, бемит и, наконец, наименьшей растворимостью в стандартных условиях обладает гиббсит. Такая последовательность отражает известное положение о том, что в данных условиях метастабильная форма более растворима, чем стабильная.

Водные растворы, насыщенные в отношении аморфной гидроокиси алюминия, будут таким образом всегда перенасыщенными для кристаллических минеральных модификаций алюминия. Из этого можно заключить, что первым из таких растворов должен выпадать гиббсит. Однако, как показывают экспериментальные данные (Лайтинен, 1966), осадок первоначально выпадает в метастабильной форме и постепенно, при стоянии, переходит в стабильное состояние, которое в дальнейшем служит затравкой, ускоряющей разложение остальной части раствора. Лишь в тех случаях, когда в контакте с раствором находится кристаллическая форма алюминиевого минерала, создающая центры кристаллизации, в осадок может непосредственно выпадать устойчивая минеральная фаза.

К сожалению, для природных условий при низких температурах и давлениях мы почти не знаем фактов химического осаждения гидроокиси алюминия, за исключением результатов наблюдений П. К. Теобальда с сотрудниками (1964), которые показывают, что в некоторых случаях этот процесс может осуществляться. На рис. 5 представлены содержания Al в природных водах, имеющих различную величину рН. Здесь же на-

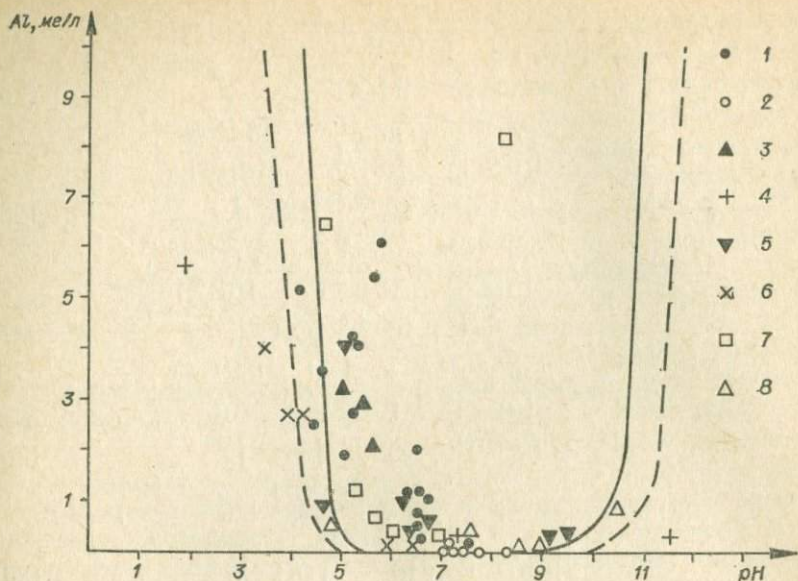


Рис. 5. Растворимость аморфной (штриховая линия) и кристаллической (сплошная линия) тригидроокиси алюминия в воде в зависимости от рН. Анализитез ние данные: 1 — И. В. Никитиной (Сапожников, 1971); 2 — Сазерленда (1970); 3 — С. Л. Шварцева (1972); 4 — Дэвиса и Виста (Davis, Wiest, 1966); 5 — Д. Г. Сапожникова (1971); 6 — П. К. Теобальда и др. (1964); 7 — О. Мэджистада (Magistad, 1925); 8 — Ж. Педро (1971).

несены рассчитанные по уравнениям (25) и (29) кривые растворимости аморфной гидроокиси алюминия и гиббсита, а также приведены экспериментальные данные О. Мэджистада (Magistad, 1925) по равновесным концентрациям $Al(OH)_3$ в воде в интервале рН = 4—9¹. Характерно, что большая часть из проанализированных проб природных вод, особенно тяготеющих к средней части шкалы рН, оказывается перенасыщенной не только по отношению к гиббситу, но и по отношению к аморфной гидроокиси алюминия. Причем это, по-видимому, нельзя отнести за счет неточности расчета теоретической кривой, поскольку экспериментальные точки О. Мэджистада (1925) не очень сильно отклоняются от нее, во всяком случае в кислой области. В щелочной обстановке несовпадение рассчитанных и экспериментальных данных (имеются в виду данные О. Мэджистада) более существенно, но, с другой стороны, полученная нами кривая растворимости хорошо согласуется с результатами

¹ При расчете не учитывались коэффициенты активностей компонентов раствора, поэтому растворимость минералов алюминия, полученная по (25) — (29), несколько занижена.

изучения растворимости $Al(OH)_3$ Р. Д. Пиккеринга (1964).

Одной из возможных причин расхождения теоретической кривой растворимости гидроокиси алюминия с анализами природных вод является, вероятно, недостаточно тщательная подготовка проб для определения алюминия в растворе, в результате чего наряду с истинно растворенными формами элемента могли анализироваться коллоидально-суспензионные частицы. Высказанное предположение в известной мере находит подтверждение в следующем факте: до недавнего времени содержание алюминия в воде оценивалось величиной около 10^{-4} моль/л и только после исследований В. М. Саккета и Дж. Ос. Аррениуса (Sackett, Arrhenius, 1959), применявших при отборе проб воды тонкие фильтры, было установлено, что концентрации растворенного алюминия лежат только в пределах $10^{-7,7}$ — $10^{-7,0}$ моль/л.

Совсем недавно Р. А. Фули и др. (Fuly e. a., 1971) произвели анализы воды в Мексиканском заливе. После тщательной ее фильтрации через мембраны с размерами пор 0,45 мк в пробах воды определялся алюминий, средняя концентрация (из 72 проб) оказалась равной $10^{-6,7}$ моль/л. Как видим, эта величина хорошо совпадает с рассчитанной растворимостью гиббсита при $pH = 8,0-8,2$, т. е. кислотно-щелочном режиме, соответствующем морской воде. В данном случае концентрация алюминия определяется равновесием с кристаллической формой $Al(OH)_3$.

Возможно и другое объяснение причины расхождения рассчитанных и наблюдаемых в природных условиях концентраций алюминия. Нетрудно заметить, что наибольшие отклонения аналитических точек от кривой растворимости аморфной гидроокиси алюминия отмечаются в средах, близких к нейтральным, где алюминий стремится перейти из раствора в твердую фазу. Но прежде чем начнет формироваться осадок, раствор при отсутствии центров кристаллизации должен стать перенасыщенным, иначе говоря, перейти в метастабильное состояние, причем концентрация пересыщения может превышать равновесную в несколько раз. Это объясняется тем, что возникающие мелкие зародыши имеют растворимость гораздо более высокую по сравнению с крупными кристаллами.

Возвращаясь к диаграмме равновесия высокоглиноземистых минералов с различными алюминийсодержащими формами в водном растворе, нельзя не отметить крайне низкие концентрации алюминия в диапазоне pH, характерном для большинства природных сред. По Л. Г. М. Баас Бекингу и др. (1963), пределы колебаний pH для грунтовых и поверхностных вод находятся в интервале 5—9 и, таким образом, охватывают область наименьшей растворимости или наименьшей миграционной способности алюминия. Исключение составляют воды почв и торфяных болот, кислотно-щелочной показатель ко-

торых может снижаться до 3. В этих условиях алюминий становится более динамичным и способен перемещаться в растворах в заметных количествах. Здесь, по-видимому, уместно заметить, что не всегда правы те исследователи, которые при составлении рядов миграционной способности элементов в зоне гипергенеза рассматривают некоторые из них как инертные, не учитывая геохимической обстановки, в которой происходил процесс выветривания. Например, при гидролитическом разложении алюмосиликатов в кислых средах ($\text{pH} < 4$) вынос алюминия, как показали экспериментальные исследования (Pedro e. a., 1969; Педро, 1971), осуществляется в значительно больших количествах по сравнению с кремнием. В этом случае, по мнению Ж. Педро и др. (Pedro e. a., 1969), элювиальные горизонты обогащаются кремнеземом, что, в свою очередь, приводит к формированию подзолов.

В обычных условиях, характеризующихся кислотно-щелочным показателем от 4 до 9, алюминий можно считать малоподвижным элементом, накапливающимся в профилях выветривания в результате остаточной концентрации. Однако это не исключает его локального перемещения на небольшие расстояния (сантиметры, метры и возможно первые десятки метров) в зоне гипергенеза с последующим выпадением в осадок в форме гидратов.

По-видимому, а об этом свидетельствуют экспериментальные исследования (Лайтинен, 1966; Стрикленд-Констабл, 1971), в процессе осаждения первой формируется аморфная гидроксид алюминия. Следовательно, концентрация алюминия в природных водах скорее всего контролируется равновесием не с кристаллической модификацией, а с рентгеноаморфной $\text{Al}(\text{OH})_3$, которая затем перекристаллизовывается в стабильную форму. Этим, вероятно, объясняется пересыщение многих поверхностных и грунтовых вод в отношении гиббсита (см. рис. 5) при отсутствии кристаллического осадка.

Итак, выпадение аморфной гидроксид алюминия и ее последующая перекристаллизация приводит к образованию наиболее распространенного в природе гидрата окиси алюминия гиббсита ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Помимо гиббсита, как известно, современные и древние профили выветривания нередко содержат моногидратные формы диаспор ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и бемит ($\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При этом как будто бы устанавливается некоторая определенная, хотя и не всегда достаточно четко выраженная зависимость минерального состава бокситов от возраста месторождений и его тектонической позиции. В молодых осадочных толщах (мезозой—кайнозой), сформированных на стабильных участках платформ, преобладают бокситы гиббситового состава, тогда как в отложениях более древних (палеозой) или же в породах, залегающих в пределах участков с активным тектоническим ре-

жимом, доминируют бемитовые и диаспоровые разновидности бокситов (Сапожников, 1971).

Моногидраты окиси алюминия нередко приурочиваются к верхним горизонтам бокситовых месторождений тропического пояса (Хардер, 1959) и довольно часто встречаются в молодых бокситоносных формациях платформ совместно с тригидратом (Аллен, 1964; Лоугэн, Бэйлис, 1964; Сапожников, 1971). Кроме того, имеются указания о зональном расположении гидратов окиси алюминия в сферолитах, центральные части которых слагаются гиббситом, а периферические — бемитом и диаспором. Еще более интересен факт присутствия корунда в некоторых мезокайнозойских бокситах, обычно тяготеющего к верхним зонам бокситовых залежей и образовавшегося в термодинамических условиях, близких к поверхностным (Бенеславский, 1974; Keller, 1964).

В большинстве случаев для объяснения кристаллизации моногидратных форм окиси алюминия и корунда в бокситах в качестве определяющих факторов этого процесса обычно принимают температуру и давление. Считается, что образование бемита, диаспора и корунда происходит только в условиях повышенных температур и давлений, существенно отличающихся от тех, при которых протекают процессы выветривания на земной поверхности (Вишняков, 1953; Терентьева, 1958). Подтверждение подобных взглядов обычно находят в экспериментальных работах по исследованию фазовых отношений в системе $Al_2O_3-H_2O$ (Lanbengayer, Weiz, 1943; Ervin, Osborn, 1951).

Не отрицая возможности минералообразования моногидратов глинозема и корунда под влиянием динамических напряжений, давления нагрузки, гидротерм и других факторов, способных изменять термодинамические условия, хотелось бы рассмотреть возможность формирования этих минералов в стандартных условиях ($25^{\circ}C$ и 1 атм) в результате дегидратации гиббсита.

При дегидратации гиббсита до бемита



изменение стандартного изобарного потенциала реакции (30) составляет 5,66 ккал/моль. Из

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln P_{H_2O}^2,$$

где P_{H_2O} — давление водяного пара при $T^{\circ}K$, можно рассчитать, что равновесие между тригидратом и продуктами его разложения устанавливается при давлении водяного пара 0,008414 атм. При значениях, превышающих эту величину, равновесие будет сдвигаться влево, т. е. в сторону образования гиббсита, и наоборот.

Как известно, давление насыщенного пара при 25°C составляет 0,03229 атм (Справочник химика, 1963). Таким образом, можно вычислить относительную влажность или степень влажности, при которой гиббсит и бемит будут находиться в равновесии по уравнению (Тверской, 1962)

$$f = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} 100\%,$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — давление насыщенного водяного пара при заданной температуре.

Для реакции (30) эта величина составляет 26,1%. Следовательно, в условиях, где влажность превышает 26,1% (при 25°C), бемит становится неустойчивым и постепенно гидратируется до гиббсита. Более сухие условия ($f < 26,1\%$) способствуют формированию бемита.

Аналогичные расчеты для диаспора и корунда дают значения относительной влажности соответственно 80 и 33,2%, а равновесие реакции дегидратации диаспора и бемита до корунда достигается при относительной влажности 53,45% (бемит — корунд) и 5,7% (диаспор — корунд).

Очевидно, что прежде чем перейти в безводную форму глинозема, гиббсит должен дегидратироваться до моногидрата. Первой моногидратной формой, которая образуется при понижении относительной влажности воздуха, является диаспор ($f = 80\%$), переходящий в корунд при падении величины f до 5,7% (рис. 6).

Таким образом, на фазовой диаграмме, иллюстрирующей соотношение различных форм глинозема в зависимости от относительной влажности воздуха при 25°C и 1 атм, устанавливается только три стабильных минеральных фазы — гиббсит, диаспор и корунд. Моногидратная форма γ — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бемит), вероятно, должна рассматриваться как метастабильная фаза, поскольку как при гидратации корунда, так и при дегидратации гиббсита в первую очередь образуется диаспор. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными Д. К. Кеннеди (1964), который, пересмотрев соотношения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, пришел к заключению, что бемит метастабилен при любых температурах и давлениях и, по-видимому, всегда метастабилен в природных условиях, а диаспор является устойчивой фазой в равновесии с гиббситом. Подобные высказывания можно найти и в более поздней работе У. С. Файфа и Л. Х. Годвина (1964) по экспериментальному исследованию гидратной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Присутствие в бокситовых месторождениях всех рассматриваемых фаз одновременно можно объяснить только неравновесностью самого процесса минералообразования и, следовательно, метастабильностью отдельных минералов в условиях ги-

пергенеза. Несмотря на то, что для полной дегидратации гиббсита требуется довольно большой перепад влажности (80—6%), такая резкая смена условий в масштабе геологического времени могла, по всей вероятности, иметь место. Даже за сравнительно короткий в геологическом отношении кайнозойский период при сохранении одного и того же плана климатической зональности контуры отдельных зон не оставались постоянными.

Н. М. Страхов (1962), отмечает, что в миоцене аридная зона в Европе располагалась более севернее современной. Резко контрастируют климатические условия двух соседних эпох — среднеюрской гумидной и верхнеюрской ярко выраженной аридной. Аналогичные примеры можно привести и для других периодов развития нашей планеты.

Рассчитанные пределы устойчивого существования минералов глинозема в зависимости от относительной влажности воздуха, безусловно, нельзя считать абсолютно точными, поскольку, во-первых, исходные термодинамические величины содержат определенные аналитические погрешности, а, во-вторых, термодинамические расчеты проводились для идеальных стехиометрических составов, почти не встречающихся в природных условиях. Поэтому, естественно, положение линий равновесия на диаграмме может варьировать в пределах нескольких процентов относительной влажности воздуха. Вместе с тем рассчитанная геохимическая модель дегидратации гиббсита, как нам кажется, иллюстрирует принципиальную возможность протекания этого процесса в термодинамических условиях земной поверхности.

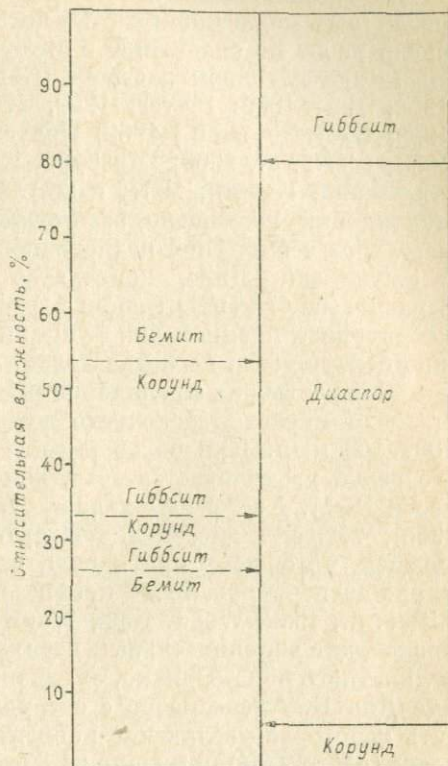
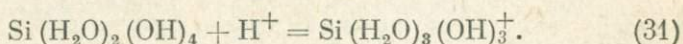


Рис. 6. Устойчивость гидратов окиси алюминия и корунда в зависимости от относительной влажности при температуре 25°C. Штрихом показаны метастабильные равновесия.

Исследованию поведения кремнезема в воде и растворимости различных модификаций SiO_2 посвящено значительно большее число работ по сравнению с литературой, касающейся свойств алюминия в водном растворе (Gardner, 1938, Alexander e. a., 1954; Пер, 1955; Siever, 1957, 1962; Морачевский, Пирютко, 1956; Окамото и др., 1963; Краускопф, 1963; Greenberg, Price, 1960; Lieg e. a., 1960; Гинзбург, Кабанова, 1960; Кашик, 1965; Ильюхина, Кашик, 1967; и др.). Большинство перечисленных публикаций посвящено взаимодействию кислых и щелочных растворов с аморфной разновидностью кремнезема и только в статье ван Лира приводятся экспериментальные данные о равновесной концентрации в растворе кристаллической формы двуоксида кремния как функции pH. По единодушному мнению большинства исследователей, количество аморфного кремнезема в растворах с величиной $\text{pH} < 9$ не меняется, т. е. не зависит от кислотно-щелочного потенциала среды, и составляет 100—140 мг/л. При более высокой щелочности растворимость его резко увеличивается, что, как показали Дж. Б. Александер и В. М. Хестон (Alexander, Heston, 1954), Р. Айлер (Пер, 1955), вызвано диссоциацией ортокремневой кислоты, являющейся, по общему признанию, растворенной формой молекулярно-диспергированного кремнезема (Roy, 1945; Siever, 1957; Lieg e. a., 1960; Wood, 1958; Weyl, 1964), в результате которой происходит дополнительный переход кремния в раствор в виде силикатного иона. Однако, анализируя экспериментальные данные Дж. Б. Александера с сотрудниками (1954), можно заметить некоторое увеличение концентраций SiO_2 в кислой обстановке ($\text{pH} = 2-4$) примерно на 30—40 мг/л по сравнению с нейтральной средой.

То же самое отмечалось И. Ивасаки (Окамото и др., 1963) при изучении полимеризации кремнекислоты, по мнению которого наиболее интенсивное осаждение кремнезема наблюдается в нейтральной обстановке. В этом отношении показательны опыты Дж. В. Мори и др. (Morey e. a., 1964) с пробами воды из горячих источников Йеллоустонского Национального парка. При охлаждении воды до 25°C и отстаивании в течение 2—3 лет количество калориметрически определяемого кремнезема в растворах с различной величиной pH оказалось неодинаковым. В области $\text{pH} = 7-8$ концентрация SiO_2 обычно понижалась до 115—120 мг/л, тогда как в кислой среде ($\text{pH} = 2-3$) она никогда не падала ниже 150—180 мг/л. Причем зависимость содержания SiO_2 в воде от концентрации водородных ионов проявлялась вполне отчетливо. Например, количество SiO_2 при $\text{pH} = 3$ после двухлетней выдержки пробы составило 150 мг/л, при $\text{pH} = 2,7$ — 165 мг/л, при $\text{pH} = 2,3$ — 180 мг/л, а при $\text{pH} = \sim 0,5$ — 240 мг/л.

Если обратиться к анализам поверхностных и грунтовых вод (Гинзбург, Кабанова, 1960), то нельзя не обратить внимания на резкое увеличение концентрации кремния в растворах с $pH = 2-3$. Все это, по-видимому, говорит о том, что некоторое повышение содержания кремнезема в кислых средах не случайно и, вероятно, связано с существованием в данном интервале pH положительно заряженного комплекса. Экспериментами Ю. С. Черкинского и И. С. Князьковой (1971) по определению равновесной растворимости аэросила (высокодисперсного чистого кремнезема) было установлено наличие точки минимума на кривой $\log SiO_2 - pH$. По мнению авторов, это можно объяснить наличием в водном растворе катионов, образующихся по реакции

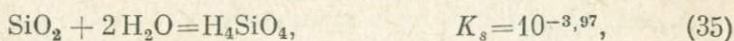
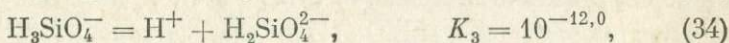
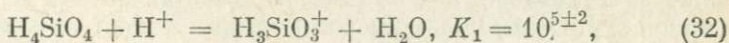


Факт существования кремнекислородных катионов подтвержден Ю. С. Черкишским и И. С. Князьковой с помощью электродиализа и кондуктометрического титрования.

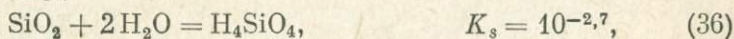
Таким образом, общая концентрация кремния в растворе будет определяться выражением

$$\sum [SiO_2] = [H_3SiO_3^+] + [H_3SiO_4^0] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}],$$

используя которое, а также константы равновесия реакций



кварц



аморфный

нетрудно вывести зависимость содержания SiO_2 в воде от pH

$$\sum [SiO_2] = K_s K_1 [H^+] + K_s + \frac{K_s K_1}{[H^+]} + \frac{K_s K_1 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_s K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3}. \quad (37)$$

Зависимость растворимости аморфного кремнезема от pH , рассчитанная по (37), иллюстрирует кривая на рис. 7, которая в кислой части шкалы pH хорошо согласуется с данными Дж. В. Мори и др. (Morey e. a., 1964). Удовлетворительно совпадают и изобарные потенциалы $H_3SiO_3^+$, вычисленные по константе равновесия реакции (32) и величине растворимости кремнезема в интервале $pH = 2-3$, приведенные в работе упомянутых американских исследователей, которые соответственно составляют $-262,71$ и $-260,026$ ккал/моль.

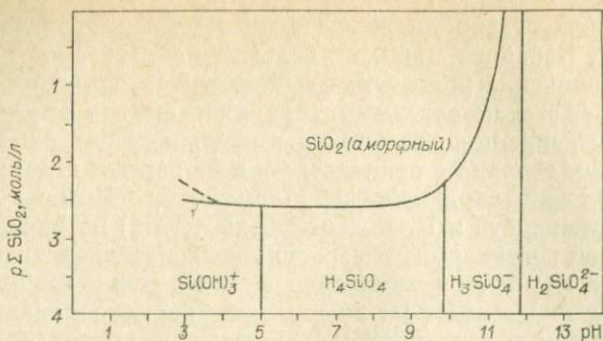


Рис. 7. Растворимость аморфного кремнезема в зависимости от pH (при 25°C)

К сожалению, для повышенных температур влияние pH на растворимость SiO_2 можно рассчитать лишь для нейтральной и щелочной областей из-за отсутствия необходимых термодинамических данных для положительно заряженного комплекса H_3SiO_3^+ . Относительные концентрации кремнийсодержащих компонентов в растворе при различных значениях pH, рассчитанные по уравнению (37), представлены на рис. 8. Как видим, в большинстве природных вод кремнезем представлен молекулярной формой H_4SiO_4 и только в кислых средах при $\text{pH} < 5$ начинает доминировать катион $\text{Si}(\text{OH})_3^+$. В том случае, если растворы становятся сильно щелочными ($\text{pH} > 9,8$), существенную роль начинает играть анион H_3SiO_4^- . Что касается аниона $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, то,

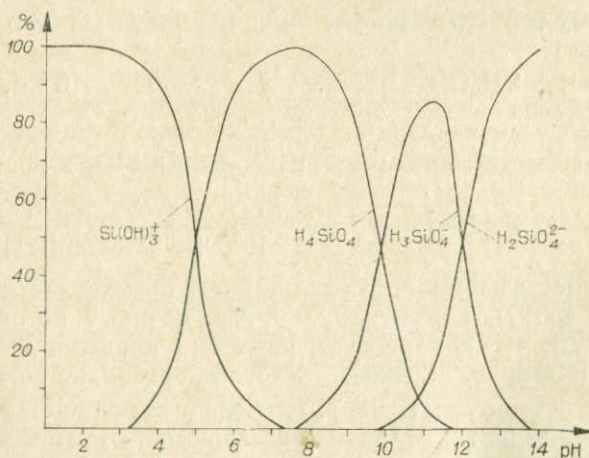


Рис. 8. Распределение форм кремния в водном растворе в зависимости от pH при 25°C.

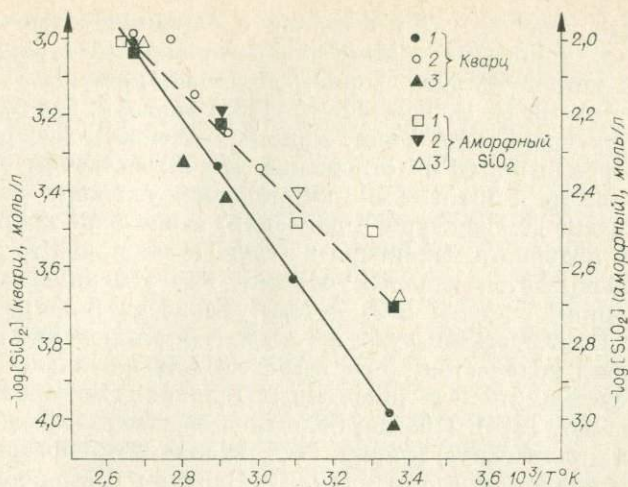


Рис. 9. Рассчитанные растворимости кварца (сплошная линия) и аморфного кремнезема (штрих) в зависимости от температуры.

Экспериментальные данные. Кварц: 1 — рассчитанные авторами; 2 — Лир и др. (Lier e. a., 1960); 3 — Мори и др. (More e. a., 1964); аморфный кремнезем: 1 — рассчитанные авторами; 2 — Окамото и др. (1963); 3 — Морачевский, Пирутко (1956).

как видно из рис. 8, данный компонент в природных средах практически не фиксируется.

С повышением температуры растворимость кварца и аморфного кремнезема увеличивается.

На рис. 9 представлены рассчитанные из уравнений (35) и (36) собственные растворимости кварца и аморфного кремнезема, а также нанесены результаты экспериментальных измерений двух модификаций SiO_2 в интервале температур 25—100°C. Характерно, что наклон прямой $\log \text{SiO}_2 = f(1/T)$ для кварца заметно круче по сравнению с аналогичной зависимостью для рентгеноаморфной разновидности двуокиси кремния, т. е. увеличение собственной растворимости кристаллической формы кремнезема с температурой происходит быстрее. Вполне вероятно, что в области более высоких температур равновесные концентрации в отношении кварца превысят растворимость аморфного кремнезема.

Для большинства природных вод концентрации SiO_2 в отношении кварца характерны пересыщенные. Поэтому, казалось бы, можно было ожидать садку кристаллического кремнезема в поверхностных условиях как обычное явление. Однако этого, судя по данным многочисленных наблюдений, не происходит. В зоне гипергенеза обычно фиксируются различные кремнистые образования — линзы, пласты, стяжения и т. п., т. е. происходит осаждение аморфной модификации SiO_2 . По всей вероят-

ности, здесь так же, как и в случае с алюминийсодержащими растворами, концентрационный баланс кремнезема в воде регулируется метастабильной формой двуокиси кремния.

В свое время К. Б. Краускопф (1963) показал, что скорость достижения равновесия между кристаллической модификацией SiO_2 и пересыщенным по отношению к ней раствором чрезвычайно медленна и практически в природных условиях (имеются в виду низкие температуры и давления) извлечение кварца посредством подобного механизма не осуществляется. Это заключение основывается главным образом на экспериментальных исследованиях системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Геологические наблюдения нередко свидетельствуют о том, что формирование кварца в небольших количествах может происходить не только в постдиagenетических, но и в гипергенных условиях (Бакиров, 1962; Бенеславский, 1974). Правда, большинство исследователей считают кристаллическую форму SiO_2 вторичным образованием по отношению к халцедону и опалу. Однако в свете последних экспериментальных работ Х. Хардера и В. Флемига (Harder, Flemig, 1967, 1970) есть основания полагать, что в некоторых случаях кварц формируется непосредственно из растворов.

Извлечение кремния из растворов, как показали Х. Хардер и В. Флемиг, осуществляется в результате адсорбции гидроокисями железа таких элементов, как алюминий, марганец, магний и других, причем процесс идет даже в очень разбавленных растворах, при концентрации SiO_2 около 0,5 мг/л. При этом осаждается до 90% двуокиси кремния, содержащейся в жидкой фазе. Образование кварца, по данным экспериментаторов, происходит в короткий промежуток времени: через 14 дней он обычно идентифицируется оптическими методами и рентгеном. Интересно, что кристаллизация кварца из растворов идет только в том случае, если содержание SiO_2 не превышает концентрацию насыщения в отношении аморфной двуокиси кремния. При адсорбции кремния гидроокисью алюминия для формирования кварца требуется несколько больше растворенного кремния по сравнению с адсорбцией его гидроокисями других элементов, поскольку часть его идет на постройку кристаллических решеток глинистых минералов.

Так, извлечение кварца и кристобаллита гидроокисью трехвалентного железа наблюдалось при концентрации $\text{SiO}_2 = 0,4-2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2$ мг/л. Появление кристаллической модификации кремнезема из растворов с $\text{Al}(\text{OH})_3$ Х. Хардер и В. Флемиг (Harder, Flemig, 1967) отмечали при нескольких иных соотношениях — $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ и $\text{SiO}_2 = 5$ мг/л, одновременно образовывались глинистые минералы. Это дает основание полагать, что кремнезем, высвобождаемый в процессе выветривания щелочных полевых шпатов, на формирование глинистых минералов идет не полностью. В последних отношении $\text{Si} : \text{Al}$ обычно ниже 2 : 1, тогда как в щелочных полевых шпатах кремневый

модуль несколько выше — 3 : 1, поэтому избыток SiO_2 при благоприятных условиях может выпадать в виде кварца.

Представительные серии анализов поверхностных и подземных вод в некоторых сводных работах — Дж. Р. Хем (Hem, 1959); И. И. Гинзбург, Е. С. Кабанова (1960); Э. К. Дэплс (1971) — свидетельствуют о том, что чаще всего концентрации кремнезема в них ниже тех, при которых происходит самопроизвольное осаждение аморфной разновидности SiO_2 . Поэтому долгое время большинство исследователей придерживались концепции об органическом происхождении кремнистых пород, или считали их образовавшимися в результате вулканической деятельности. В 1958 г. Дж. А. Бин с сотрудниками показал, что воды Миссисипи при поступлении в Мексиканский залив теряют значительно больше кремнезема, чем это можно было ожидать при извлечении кремния в результате жизнедеятельности организмов. Причину этого явления Дж. А. Бин и др. (Bien et al., 1958) усматривали в усиленном соосаждении кремнезема со взвешенными в воде неорганическими частицами. Позднее, Г. Окамото и др. (1963) показали влияние алюминия на растворимость аморфного SiO_2 . Присутствие алюминийсодержащих компонентов в концентрациях до 2 мг/л значительно снижало содержание кремния в растворе примерно в 10 раз. Однако К. Краускофф (1963) полагал, что в данном случае мы имеем дело не с процессом простого осаждения, а с реакцией образования глинистых минералов.

Интересные опыты по осаждению кремнезема были проведены Ю. П. Казанским, В. П. Казариновым и Н. М. Резаповой (1968). Они сделали оценку влияния хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на растворимость SiO_2 . В ходе экспериментов выяснилось, что на осаждение кремнезема из растворов оказывают влияние растворы только двух солей — MgCl_2 и CaCl_2 . При добавлении к раствору кремнезема хлористого магния в осадок сразу выпадает около 35% от исходного количества двуокиси кремния. Несколько медленнее происходит отложение кремнезема под воздействием CaCl_2 , при этом количество осадка примерно вдвое меньше, чем в предыдущем случае.

Неорганический механизм образования кремнезема в современных условиях описан С. Х. Паттерсоном и К. К. Борком (Patterson, Borch, 1965). По их данным, в эфемерных озерах Южной Австралии в период сухих сезонов наблюдается выпадение аморфного геля, состоящего из воды и микрористаллов кристобалита рудиментарной структуры, впоследствии перекристаллизующийся в халцедон. Источником кремнезема являются, по мнению Паттерсона и Борка, карбонатные дюны, из которых промывающие воды, воздействуя на обломки кварца и полевых шпатов, выносили SiO_2 . Процесс осаждения кремнезема осуществлялся или путем выпаривания при высыхании

водоемов, или при впитывании в донный ил, где рН растворов уменьшался с 10,2 (первоначальное значение) до 8,2.

Во многом аналогичный механизм кремнеобразования из щелочных вод (рН \sim 10) Орегона и Кении предложен Б. Ф. Джонсом и др. (Jones et al., 1967). Извлеченный в результате гидролиза силикатов кремнезем сначала концентрируется в щелочных растворах, а затем при их разбавлении дождевыми водами, в результате чего рН растворов падает, происходит садка аморфного кремнезема.

Нередко генерация минералов аморфного кремнезема тесно сопряжена с процессами гипергенного изменения карбонатных пород (Кашик, 1965; Ильюхина, Кашик, 1967; Казанский, 1969). Так, например, в основании юрской угленосной толщи Иркутского угленосного бассейна, залегающей на нижнекембрийских известняках, переотложенная кора выветривания повсеместно представлена кремнистой брекчией, образовавшейся в результате дробления желваков халцедона, которые, в свою очередь, возникли в зоне выветривания карбонатных пород перед началом мезозойского осадконакопления. Почти аналогичная картина наблюдалась автором в профиле выветривания терригенных осадков нижнего карбона в среднем течении р. Ангары (бассейн р. Муры) с той лишь разницей, что здесь окремнение развивалось как процесс замещения ранее сформированного карбонатного цемента песчаников, выполняя трещины, а также образуя крустификационные оторочки вокруг зерен кварца (Кашик и др., 1972).

Тесная генетическая связь окремнения в зоне гипергенеза с карбонатными породами становится вполне понятной, если возвратиться к системе $\text{MCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и вспомнить некоторые ее генетические особенности. Как было показано ранее, при растворении карбонатных минералов, в частности кальцита, в воде, насыщенной углекислотой, при ее парциальном давлении, равном атмосферному, рН раствора поднимается до 8,3 (см. уравнение (11)).

В том случае, когда поверхностные воды, фильтруясь и проникая в более глубокие горизонты профиля выветривания, теряли связь с атмосферой, парциальное давление CO_2 могло падать на порядок и более, что, в свою очередь, поднимало щелочность среды до рН = 9 и выше. В таких условиях кремнезем, как мы видим, становится подвижнее и начинает интенсивно мигрировать. Циркуляция растворов, содержащих кремнекислоту в концентрациях, несколько более высоких по сравнению с водами, кислотно-щелочной потенциал которых близок к нейтральному, впоследствии приводила к процессам окремнения отдельных участков в зоне гипергенеза. Массовая садка кремнезема могла осуществляться за счет подкисления вод при их контакте с атмосферой или при воздействии на них органических кислот, формировавшихся в почвах.

Поступление кремнезема в природные воды осуществляется главным образом в результате гидролиза силикатов и в меньшей степени за счет растворения кварца. При этом замечено, что для большинства силикатов удаление кремния происходит более интенсивно в воде, содержащей углекислоту. Ниже приведены пересчитанные данные В. Д. Келлера и др. (Keller e. a., 1963), которые показывают относительную подвижность кремнезема в растворах с CO_2 по отношению к дистиллированной воде:

Оливин	2,60	Микроклин	0,83
Энстатит	1,05	Нефелин	0,80
Диопсид	0,51	Мусковит	3,46
Авгит	0,62	Биотит	1,23
Горнблендит	1,80	Кварц	1,14
Лабродорит	1,97		

Из шести минералов углекислые воды извлекают большее количество SiO_2 , чем дистиллят, в трех случаях наблюдаются примерно равные соотношения и из двух минералов — авгита и диопсида — кремнезема поступает меньше. Правда, в одной из недавних публикаций В. Х. Хуанг и В. Д. Келлер (Huang, Keller, 1970) для авгита приводят цифру 1,3.

Усиленное поступление кремнезема в раствор под воздействием вод, содержащих CO_2 , подтверждается результатами исследований Б. Ф. Джонса и др. (Jones e. a., 1967), показавшими прямую корреляционную связь между углекислотой и концентрацией кремнезема в поверхностных водах Орегона и Кении ($\text{CO}_2 = 1542 + 79 \text{ SiO}_2$ мг/л при $r = 0,92$). На высокую степень взаимосвязи ($r = 0,884$) кремнезема и углекислоты в подземных водах гранитов Богемского массива указывает также Т. Пачес (Paçes, 1972).

Применение корреляционного анализа к обработке данных по химическому составу природных вод позволяет в известной степени оценить относительную подвижность компонентов. В том случае, если линейное уравнение регрессии $y = a + bx$, где y и x — содержание компонентов раствора, имеет значимый коэффициент корреляции между y и x , коэффициент b в первом приближении определяет относительную скорость извлечения компонента x из горных пород. В этом отношении интересные результаты были получены Т. Пачесом (Paçes, 1972), который статистически обработал 88 анализов грунтовых вод из гранитных массивов. Он, в частности, показал, что кремнезем переходит в раствор от 10 до 30 раз медленнее по сравнению с натрием и извлекается из пород примерно с той же или чуть меньшей скоростью, как и калий.

По отношению к натрию данные Т. Пачеса подтверждаются результатами экспериментальных измерений. Нами было ста-

тистически обработано 35 анализов воды, в которой растворялись гранитоидные породы, взятых из работы В. Д. Келлера и А. Л. Ризмана (Keller, Reesman, 1963). Оказалось, что скорость растворения натрия и калия превышает скорость растворения кремнезема в 50 раз. Следует, однако, отметить несколько повышенные величины концентраций калия в опытных пробах. Если сравнить среднее содержание калия (12,6 мг/л) в растворах, полученных В. Д. Келлером и А. Л. Ризманом (1963), со средним содержанием этого элемента в природных водах, дренирующих гранитные массивы (1,25 мг/л, вычислено по мировой сводке И. Тарди (Tardy, 1971)), то, как видим, экспериментальные концентрации превосходят природные в 10 раз.

Относительная подвижность элементов экспериментально оценивалась также В. Х. Хуангом и В. Д. Келлером (Huang, Keller, 1970), которые растворяли порообразующие алюмосиликаты в воде и в разбавленных растворах органических кислот. Скорость извлечения кремнезема из различных минералов, по их данным, неодинакова. Так, например, из микроклина SiO_2 во всех случаях выносился медленнее, чем щелочи и щелочные земли, а при растворении калиевого полевого шпата в 0,001 М растворе ацетиловой кислоты по степени подвижности уступал даже алюминию. Наоборот, опыты по растворению оливина показали, что кремнезем извлекается более интенсивно по сравнению с другими компонентами, за исключением магния. Таким образом, можно полагать, что динамика поведения SiO_2 в природных водах определяется, с одной стороны, характером среды, в которых происходят гипергенные изменения, а с другой — зависит от минералого-геохимических особенностей пород, подвергающихся выветриванию.

СИСТЕМА $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Миграционная способность железа в водных растворах большинством исследователей оценивается как незначительная. Об этом прежде всего свидетельствуют крайне низкие содержания данного элемента в поверхностных водах. Так, например, если обратиться к известной сводке химического состава речных и озерных вод США, составленной Ф. В. Кларком (Clark, 1924), то нетрудно заметить, что наивысшие среднегодовые концентрации железа в растворенном состоянии не превышают 7,5—7,7 мг/л (реки Дэн и Роаноук) и в среднем составляют около 0,5 мг/л. Примерно такого же порядка средние концентрации железа в реках Индии и Европы (Страхов, 1962). Более концентрированными в отношении железа являются речные воды Южной Америки, где среднее количество железа достигает 1,95 мг/л.

Не отличаются высокими содержаниями железа и грунтовые воды, состав которых, как известно, является одним из лучших показателей поведения элементов в процессе выветривания. По данным С. Дэвиса и Р. де Виста (Davis, De Wiest, 1966), максимальная концентрация железа в грунтовых водах лежит в пределах 1—10 мг/л в зависимости от рН и парциального давления углекислоты. Исключение составляют воды из зон окисления сульфидных месторождений, где нередко фиксируются аномальные количества растворенного железа, достигающие иногда 78,91 мг/л закиси железа (Яковлева, 1958).

Очень существенное влияние на поведение железа в водных растворах оказывает окислительно-восстановительный потенциал среды. По данным Ж. Педро (1971), железо не испытывает почти никакого выноса в окислительных условиях; напротив, в инертной и восстановительной обстановке наблюдается заметный вынос этого элемента. В этом отношении показательны также исследования почвенно-грунтовых и поверхностных вод О. Тамма (Tamm, 1931), В. С. Ивлева (1937) и К. И. Лукашова (1968), установивших четкую обратно пропорциональную взаимосвязь между концентрацией растворенного железа и содержанием кислорода. Распределение концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} в вертикальном профиле грунтовых вод часто неравномерное. Так, например, геохимические исследования Д. Лонгмура (Longmuir, 1969) по грунтовым водам штата Нью-Джерси показали, что в приповерхностных горизонтах, где рН среды имеет слабокислый характер, концентрация общего железа обычно менее 0,5 мг/л. В более низких горизонтах концентрация растворенного железа резко увеличивается и достигает 6—11 мг/л, что, вероятно, обусловлено постепенной изоляцией вод от атмосферы воздуха.

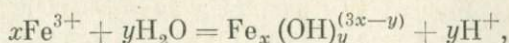
Вопрос о миграционных формах железа до настоящего времени еще однозначно не решен. По-видимому, большая роль в процессах перемещения железа в зоне гипергенеза принадлежит комплексным соединениям.

В. В. Щербина (1956) указывает, что гидроокись железа для своего растворения требует достаточно кислой среды, в то же время эта гидроокись способна растворяться в нейтральных растворах лимоннокислых солей щелочных металлов. По такому же типу, возможно, происходит растворение лимонита под действием щелочных солей органических кислот, почв, когда железо с гумусовыми кислотами образует комплексный анион, а роль катиона играют щелочи.

По мнению Н. М. Страхова (1962), большая часть гидрогетит-шамозит-сидеритовых руд сформировалась в результате садки из растворов, содержащих железо в двухвалентной ионной форме. Накопление железа в растворенном состоянии Н. М. Страхов (1962) связывает с условиями, которые реализуются в обширных заболоченных пространствах. Дренаж послед-

них обычно дает воды с высоким содержанием Fe^{2+} при малом количестве разбавляющего терригенного материала.

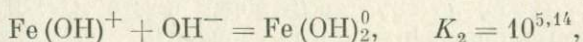
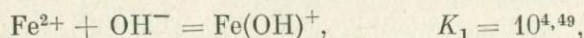
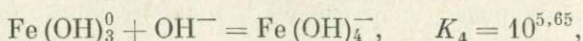
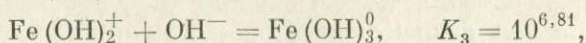
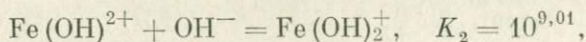
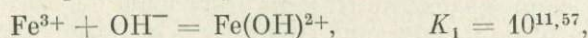
При растворении солей железа в воде происходит гидролиз катионов по схеме типа



в результате чего образуются мономерные и полимерные ионы, что соответствующим образом отражается на растворимости осадков, в состав которых они входят.

Не рассматривая сложных полиядерных комплексов из-за отсутствия необходимых термодимических констант, попытаемся установить области существования некоторых форм железа в водных растворах, представляющих собой простейшую модель природных вод.

Константы реакций гидролиза Fe^{3+} и Fe^{2+}



использованные для расчета соотношений между формами железа в водном растворе в зависимости от рН по уравнению (22), взяты из работы А. С. Калинина и С. А. Кашика (1968) и сводки И. К. Карпова и др. (1968).

Доминирующими компонентами водного раствора (если железо присутствует в трехвалентном состоянии) в кислых и слабощелочных средах являются ионы Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, составляющие соответственно от 0 до 100% и от 0 до 90% от всех растворенных частиц (рис. 10, а). В очень слабощелочной и нейтральной среде преобладает однозарядный ион $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (до 85%), а в растворах со слабощелочной реакцией, в очень узком интервале рН, создаются благоприятные условия для устойчивого существования компонента с нулевым зарядом $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. По мере продвижения в щелочную сторону шкалы рН преобладающей формой железа в растворе становится анион $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Если железо в воде находится в закисной форме, то в этом случае его миграция происходит в виде двухвалентного катиона Fe^{2+} , и только в очень щелочной обстановке существенную роль начинает играть незаряженная гидрозакись $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рис. 10, б).

Рассмотренные соотношения не отвечают полностью на вопрос, каковы же главные формы миграции железа в природных обстановках, поскольку при расчетах не учитывался один из

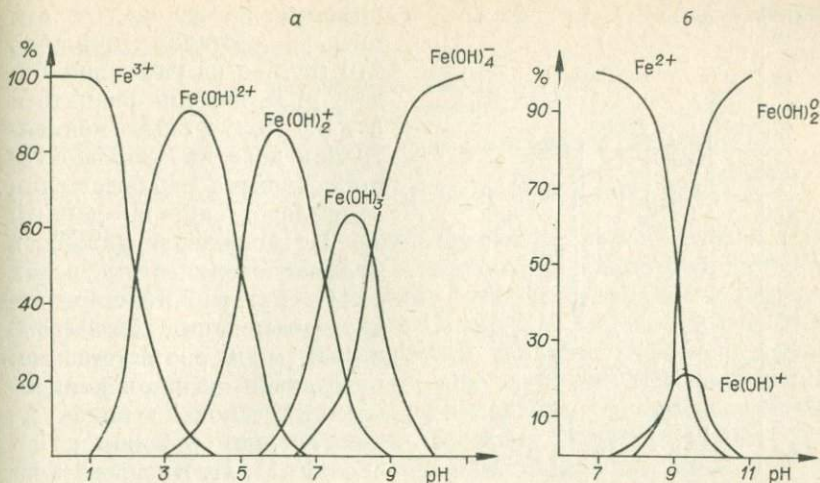


Рис. 10. Распределение форм трехвалентного (а) и двухвалентного (б) железа в растворе в зависимости от рН при 25°C.

ведущих факторов, влияющих на подвижность рассматриваемого элемента — окислительно-восстановительный потенциал среды.

На основе термодинамических констант для железосодержащих компонентов по методу Р. Гаррелса (1962) нами была построена диаграмма устойчивости различных форм железа в водном растворе в зависимости от Eh и рН (рис. 11). Чтобы установить основные компоненты, в виде которых происходит перенос железа в естественных условиях, на диаграмму нанесено поле, охватывающее возможные интервалы колебаний окислительно-восстановительного потенциала и рН в природных средах. Из диаграммы очевидно, что основная масса железа в поверхностных и подземных водах присутствует в форме двухвалентного катиона и только часть его при хорошей аэрации может существовать в виде комплексных ионов, образованных за счет гидратированного трехвалентного катиона.

До сих пор были рассмотрены главным образом соотношения между растворенными формами железа в естественных водах и почти совершенно не разбирались вопросы, связанные с растворимостью его гидроокислов, которые, как показывают экспериментальные исследования (Пиккеринг, 1964; Педро, 1971; Longmuir, 1971), являются первыми твердыми железистыми фазами в процессе гидролитического осаждения.

Методом, аналогичным рассматриваемому, в разделе, посвященном алюминию, по уравнению (24) была рассчитана растворимость Fe(OH)_3 и Fe(OH)_2 . Если ограничить изменение растворимости рамками рН = 3—9, т. е. выделить интервал кислотно-щелочной шкалы, допустимый для природных вод, то раство-

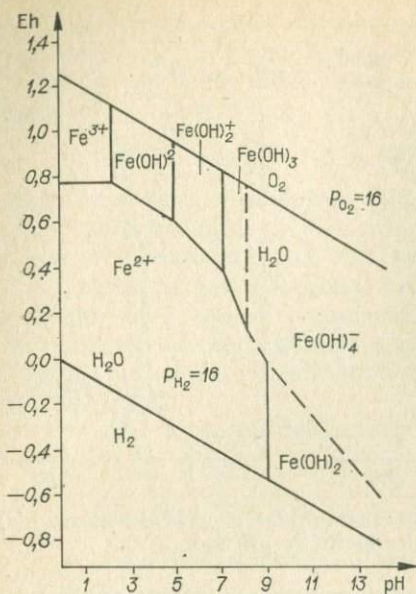


Рис. 11. Устойчивость форм двухвалентного и трехвалентного железа в системе рН — Eh при 25°C.

римость железа на «кислом» пределе составит примерно 170 мг/л, а на щелочном будет практически равняться нулю. Полученные концентрации довольно хорошо сопоставлены с наблюдаемыми в природе. Так, по данным М. Н. Яковлевой (1958), в кислых поверхностных водах с рН = 2,6 и 2,87 наблюдались содержания железа 398 и 640 мг/л соответственно. Рассчитанные нами концентрации несколько ниже, но это вполне объяснимо, поскольку М. Н. Яковлева анализировала воды, содержащие сульфатные компоненты, и дополнительное комплексообразование, естественно, увеличивало переход железа в раствор.

Неплохо совпадают аналитические и рассчитанные

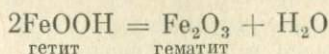
данные для интервала рН, характерного для речных вод, который можно ограничить значениями 5—7.

Выше отмечалось, что среднее содержание растворенного железа в речной воде, по сводке Ф. В. Кларка (Clark, 1924), составляет 0,5 мг/л, тогда как по нашим вычислениям в слабокислых растворах, равновесных по отношению к Fe(OH)₂, количество железа равно 0,4 мг/л.

В общем, казалось бы, это — ничтожные количества элемента, однако, как было показано Дж. В. Грюнером (Gruener, 1922), объем некоторых рек настолько велик, что даже очень малых содержаний железа в растворенном состоянии хватило бы для образования крупных железорудных месторождений. В частности, он рассчитал, что Амазонка, несущая только 3 мг/л железа, могла бы образовать месторождение, эквивалентное всей формации Бивабик за 176 тыс. лет.

При гипергенном изменении пород железо обычно концентрируется в верхней части профиля выветривания, образуя твердые панцири — кирасы, сложенные преимущественно гематитом и гематитом. Взаимоотношения между этими двумя минералами, как выяснилось в последние годы (Longmuir, 1971), определяется не только процессами гидратации — дегидратации, но также зависит и от размеров кристаллизующихся частиц.

Д. Лонгмюр (Longmuir, 1971) нашел, что изменение свободной энергии в реакции



зависит от размера твердых фаз следующим образом:

$$\Delta G_{f_{298}}^0 = 545 \pm 600 - 81,7/x + 38,9/y \text{ (кал/моль)},$$

где x и y — размеры ребер гипотетических кубов гетита и гематита, мк. Исходя из этой зависимости, можно полагать, что в термодинамических условиях земной поверхности крупнозернистый гетит с величиной зерен 0,14 мк и крупнее будет устойчивее, чем крупнозернистый гематит. Однако в почвах и осадках гетит, как правило, кристаллизуется в виде тонких пластинок и игл и почти всегда мельче по сравнению с сосуществующими с ним частицами гематита. Следовательно, гетит должен рассматриваться как метастабильная фаза по отношению к гематиту.

Тем не менее тонкозернистый гетит как неустойчивая фаза, обладая меньшей энергией зарождения, кристаллизуется в первую очередь и, видимо, по этой причине в гумидных условиях формируется гетит, а не гематит. Лишь последующая дегидратация гетита в приповерхностных зонах при прогревании солнечными лучами приводит к формированию гематита.

В стандартных условиях ($t = 25^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм) дегидратация гетита, согласно данным термохимических расчетов, выполненных по методике, изложенной при рассмотрении взаимоотношений между гидратами окиси алюминия, должна происходить при падении относительной влажности воздуха ниже 49,5%. Повышение температуры поднимает порог относительной влажности приблизительно на 5—6% на каждые 25° . Однако даже при температуре 100°C необходимая для гетит-гематитового равновесия влажность остается сравнительно невысокой (~66%).

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЫВЕТРИВАНИЯ

Процесс химического преобразования состава пород в поверхностных и приповерхностных условиях под действием атмосферных осадков и грунтовых вод можно рассматривать как инфильтрационно-метасоматический. Наиболее вероятной моделью выветривания по классификации типов инфильтрационного метасоматоза Д. С. Коржинского (1969), по-видимому, следует считать растворение минералов с замещением. При этом

замещение одних минералов другими, совершающееся под воздействием поровых растворов, происходит таким образом, что новая фаза немедленно занимает место старой и порода в течение всего процесса в целом сохраняет твердое состояние.

Говоря о преимущественно инфильтрационно-метасоматическом характере гипергенных процессов, не исключается известная, но в общем второстепенная роль диффузионного метасоматоза при выветривании, который может проявляться и контролировать течение реакций между водными растворами и минералами пород в незначительных, микроскопических, масштабах. Как указывает Д. С. Коржинский (1969), в тех случаях, когда компоненты переносятся течением водных растворов через системы пор или трещин в горных породах, эффект диффузии перекрывается действием инфильтрационно-метасоматических процессов.

Одним из важнейших свойств метасоматических процессов является широкое развитие псевдоморфизма, что, как известно, не менее характерно и для выветривания. По утверждению специалистов, изучавших метасоматические явления (Линдгрэн, 1934; Коржинский, 1969; Поспелов, 1973), замещающий материал не должен непременно содержать тот элемент, который входит в состав замещаемой породы, т. е. в принципе любой минерал при метасоматозе может быть замещен любой другой минеральной фазой. Такие явления нередко наблюдаются в корах выветривания, особенно в зонах, где доминирует гиббсит о чем было сказано, когда приводились примеры «тотальной» гиббситизации с замещением всех компонентов породы тригидроокисью алюминия. В то же время метасоматические процессы не исключают наличия останцов и реликтов первичных пород и минералов в продуктах изменения исходного материала, т. е. метасоматиты не обязательно являются нацело трансформированными образованиями (Поспелов, 1973). По терминологии Г. Л. Поспелова (1973), коры выветривания ближе всего стоят к так называемым «реликтоносным миксометасоматитам», в которых основное поле породы слагается метасоматическими новообразованиями, а в него включены различные реликты исходной породы главным образом в виде не полностью замещенных первичных минералов.

Если рассматривать гипергенные образования с точки зрения характера вещественных изменений, то в этом случае, следуя за Г. Л. Поспеловым (1973), их скорее всего можно причислить к трансформационным метасоматитам, наследующим компоненты материнских пород при метасоматической переработке. При изучении привноса — выноса компонентов в профилях выветривания на разнотипных породах многочисленные расчеты некоторых авторов показывают, что в коре выветривания происходит перераспределение элементов из первичных пород с выносом наиболее подвижных из них. Привнос всегда относи-

телен и накопление отдельных компонентов происходит в результате их инертного поведения.

Гипергенные трансформационные метасоматиты принадлежат к числу так называемых новоминеральных образований, фазовый состав которых существенно отличается от исходных пород. В корях выветривания формируются преимущественно слоистые силикаты и окислы алюминия и железа, образующие своеобразный комплекс продуктов, в значительной степени очищенный от катионов первичных минералов.

Наконец, еще одной конвергентной чертой выветривания и метасоматоза является одновременное возникновение зон различных минеральных парагенезисов и увеличение числа минералов в зонах по направлению миграции раствора.

Выше отмечалось, что одной из главных особенностей гипергенного метасоматоза является переход «твердое — твердое» или постоянное сохранение породой твердого состояния в течение всего процесса выветривания, в результате чего продукты гипергенеза наследуют структуру и текстуру материнских пород, а объем их не претерпевает существенных изменений, несмотря на вынос большей части компонентов. Именно это обстоятельство послужило главным аргументом против достоверности принципа «растворение — синтез», с помощью которого нередко объяснялись вещественные преобразования в корях выветривания. Так, Е. Г. Куковский (1974) указывает, что минералы в поверхностных условиях преобразуются в твердом состоянии путем перекристаллизации без какой-либо диссоциации твердой фазы на ионы или их комплексы. Такое утверждение, как нам кажется, несколько категорично, так как многочисленные экспериментальные исследования по растворению основных породообразующих минералов показывают, что в процессе взаимодействия вода — порода в раствор переходят не только легко подвижные компоненты (К, Na, Ca, Mg), но и такие элементы, как кремний и алюминий (подробнее об этом см. раздел «Формы миграции и подвижность» ...). По-видимому, здесь более приемлем механизм изменения первичных минералов, рассмотренный Д. С. Коржинским (1969), — «растворение и немедленное отложение» или так называемый инконгруэнтный гидролиз, когда в результате реакции раствора с минералом возникает новая твердая фаза, более устойчивая в данной геохимической обстановке.

Процесс инконгруэнтного растворения минералов при выветривании является ведущим (Гаррелс, Маккензи, 1974). Это подтверждается экспериментами по растворению природных соединений в воде, хотя сами экспериментаторы не всегда с этим согласны. Например, А. Л. Ризман и В. Д. Келлер (Reesman, Keller, 1968), В. Л. Ползер и Дж. Д. Хем (Polzer, Hem, 1965), Дж. А. Киттрик (Kittrick, 1969), В. Х. Хуанг и В. Д. Келлер (Huang, Keller, 1970, 1972а, б) использовали метод раство-

римости минералов для расчета численных значений изобарных потенциалов природных соединений, полагая, что в растворе достигается равновесие с исходной фазой. Метод сам по себе несложен и казалось бы открывает широкие возможности установления термодинамических констант для минералов и в особенности для алюмосиликатов. Однако при строгом подходе к процедуре расчета возникают некоторые сомнения в надежности получаемых подобным образом величин $\Delta G_{f_{298}}^0$, поскольку они не всегда хорошо согласуются с результатами более точных термохимических определений. В одной из наших работ (Карпов и др., 1974) было показано, что погрешности в значениях изобарных потенциалов, рассчитанных по растворимости, возникают из-за недоучета инконгруэнтности процесса гидролиза минералов, когда равновесие устанавливается не с растворимым веществом, а с новообразованной минеральной фазой.

Экспериментальными работами последних лет (Wollast, 1967; Deju, 1971; Huang, Kiang, 1972) выяснено, что силикатные минералы принадлежат к категории быстро реагирующих фаз. По данным Р. А. Дежу (Deju, 1971), почти полное извлечение одновалентных катионов из измельченного натрийсодержащего микроклина происходит уже через $1\frac{1}{2}$ ч, если он промывается водой, имеющей $pH=6$. Максимальная концентрация алюминия фиксируется через $6\frac{1}{2}$ ч, а содержание кремния достигает $6,5$ мг/л уже в самом начале процесса.

В экспериментах В. Х. Хуанга и В. К. Кянга (Huang, Kiang, 1972) концентрации кремния, алюминия, кальция и натрия при растворении тонко истертых альбита, лабродорита и анортита в дистиллированной воде резко увеличивались в первые 24 ч и затем медленно падали в интервале от 1 до 6 дней. В последующую стадию реакции, по прошествии 6 сут, извлечение катионов продолжалось и полное насыщение достигалось после 24 дней. Безусловно, опыты этих авторов можно лишь приблизительно отождествлять с процессами выветривания в естественной обстановке, поскольку растворение минералов они проводили в закрытой системе, чем объясняется установление равновесия минералы — раствор в течение 24 дней. Тем не менее, как указывают сами авторы, подобные эксперименты, хотя и не моделируют макроскопические явления в коре выветривания, однако их можно рассматривать в качестве аналогов микроскопических систем гипергенеза.

Чрезвычайно интересную интерпретацию изменения концентрации кремнезема во времени при гидролизе полевых шпатов приводит Х. К. Хельгесон (Helgeson, 1971). Используя данные по растворению калиевого полевого шпата в буферных растворах при pH , равном 4, 6, 8 и 10, и полагая, что концентрация кремнезема является функцией квадратного корня из времени (в ч) гидролиза, Х. К. Хельгесон приходит к выводу о взаимосвязи между резкими скачками молярности SiO_2

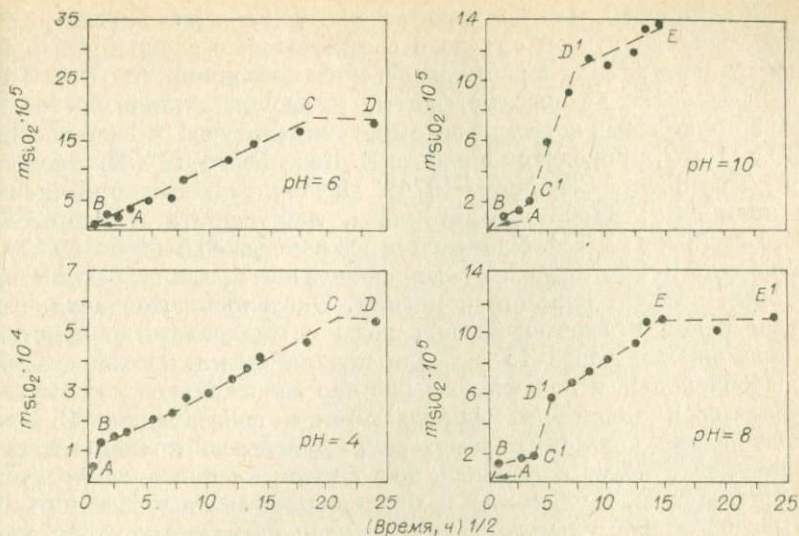
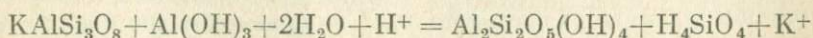


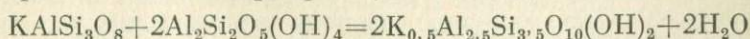
Рис. 12. Изменение во времени концентрации кремнезема в растворе при гидролизе калиевого полевого шпата в растворах с различной величиной pH (по Хельгесону, 1971).

на диаграмме с координатами концентрация — время $1/2$ с определенными этапами инконгруэнтного гидролиза полевого шпата, отражающими возникновение последовательного ряда промежуточных продуктов реакции (рис. 12). Например, отрезок AB соответствует моменту начального взаимодействия между калишпатом и водой. Этот этап процесса гидролиза довольно скоротечен в сравнении с последующими стадиями гидролиза. По мнению Х. К. Хельгесона (Helgeson, 1971), точка B соответствует появлению первой, промежуточной фазы — гиббсита. На отрезке BC и BC^1 сохраняется равновесие гиббсита с раствором. В точках C и C^1 в результате продолжающейся реакции гиббсита и калиевого полевого шпата

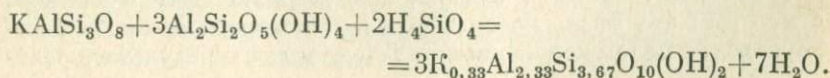


формируется новый минерал — каолинит, причем в точках D и D^1 гиббсит полностью исчезает.

В щелочных средах ($\text{pH}=8$ и 10) отрезки D^1E , очевидно, соответствуют образованию гидрослюд или монтмориллонитов, которые возникают при реакции взаимодействия



или



Для $pH=10$, по всей вероятности, более верна первая реакция, так как в этом случае в соответствии с диаграммой концентрации кремния в растворе остается постоянной (см. рис. 13).

Еще более интересные факты, касающиеся кинетики растворения полевых шпатов в воде при температуре $25^{\circ}C$ и давлении $CO_2=1$ атм, приводятся в работе Е. Базенберга и К. В. Клеменси (Busenberg, Clemens, 1974). Изучая гидролиз ортоклаза, микроклина, альбита, олигоклаза, лабродорита и анортита, Е. Базенберг и К. В. Клеменси через каждые 30 с в течение 400 ч замеряли pH фильтрата и содержание в нем кремния, алюминия, калия, натрия, кальция и магния. Оказалось, что начальный этап реакции взаимодействия воды с минералами полностью заканчивался через 15 с после начала опыта. В эту стадию освобождалось и поступало в раствор значительное количество кремния и алюминия. Однако затем в последующие 15 мин содержание алюминия резко сокращалось до крайне низких значений и далее оставалось постоянным на протяжении всего эксперимента. Вообще же в ходе реакции авторы выделили четыре последовательных стадии, каждая из которых характеризовалась вполне определенной скоростью и интенсивностью выноса кремния, калия и натрия. Несомненно, что зафиксированные изменения кинетики растворения полевых шпатов отражают инконгруэнтность процесса взаимодействия вода — минералы и, следовательно, доказывают формирование промежуточных минеральных фаз.

Таким образом, экспериментальные исследования показывают, что необратимый процесс растворения и метасоматического замещения горных пород и минералов можно расчленить на ряд последовательных элементарных этапов с резкими изменениями концентраций компонентов при переходе от одной стадии реакции к другой. Иногда эти скачкообразные колебания концентраций могут быть не столько ярко выраженными благодаря развитию диффузионных процессов (Коржинский, 1969).

Если рассматривать инконгруэнтный гидролиз в целом, то, вне всякого сомнения, он должен быть причислен к категории необратимых, а следовательно, и неравновесных процессов. Вместе с тем здесь не исключаются и равновесные соотношения между фазами. Так как инконгруэнтное растворение предполагает формирование новых твердых фаз, то его можно рассматривать в виде ряда последовательных реакций или процессов. В том случае, когда в целом неравновесная система находится в равновесии по крайней мере в отношении одной из реакций (процессов), такое состояние в системе носит название частично равновесия (partial equilibrium) (Barton *et al.*, 1963).

Например, система, содержащая твердую фазу и раствор, с которым эта фаза несовместима и в котором начинает растворяться, в целом неравновесна. Тем не менее в результате реак-

ции твердой фазы с раствором может возникнуть новообразованный, вторичный продукт, совместимый с раствором, но неравновесный по отношению к исходной твердой фазе. Причем, несмотря на установившееся равновесие между вторичными продуктами и раствором первичная фаза продолжает реагировать с жидкой фазой и процесс продолжается. Впоследствии новообразованная фаза или разрушается в результате дальнейшего протекания реакции, изменения концентраций компонентов раствора и нарушения условий ее равновесного существования, или в системе устанавливается полное равновесие, т. е. процесс проходит до конца. При инконгруэнтном растворении система обычно проходит через последовательность таких частичных равновесий, прежде, чем придет в состояние покоя.

Таким образом, в основе принципа частичного равновесия лежит четкое разграничение, с одной стороны, равновесия водного раствора с его компонентами и минералами, выпадающими из него, а с другой — равновесия водного раствора и выпадающих из него минералов с замещаемой породой. В отличие от принципа локального равновесия Д. С. Коржинского концепция частичного равновесия ограничивается системой раствор — компоненты раствора — вторичные минералы, что открывает дополнительные возможности изучения необратимых процессов на основе фундаментальных принципов термодинамики.

По мнению Х. К. Хельгесона (Helgeson, 1968), в геологических системах частичные равновесия скорее правило, чем исключение, в особенности этот принцип широко проявляется в процессах гипергенеза при формировании зональных профилей выветривания.

До сих пор преимущественно рассматривались кинетические аспекты процесса взаимодействия вода — порода (минерал) и не затрагивались вопросы, касающиеся механизма метасоматических замещений. Ниже мы попытаемся показать, каким образом происходят структурно-вещественные преобразования в зоне гипергенеза на основе разработанной и блестяще изложенной Г. Л. Поспеловым (1973) функциональной микросистемы метасоматоза.

Субмикроскопическая система, по Г. Л. Поспелову (1973), в пределах которой совершается переход «твердое — твердое», для метасоматоза может быть представлена в виде следующей трехзонной модели: первичная объемная твердая фаза — рабочая граничная фаза — вторичная объемная твердая фаза. Поскольку метасоматические процессы развиваются на границе раздела твердая фаза — раствор при наличии высокого градиента концентраций компонентов, который в условиях выветривания обеспечивается более или менее интенсивной инфильтрацией поверхностных и метеорных вод, главным рабочим органом системы является граничная фаза. В свою очередь, Г. Л. Пос-

пелов (1973) граничную фазу расчленил на три функциональных зоны — забойную, обменную и конденсационную. Функции каждой из перечисленных зон он определил следующим образом: «Работа «забойной зоны» состоит в физической или химической деструкции первичной фазы и переводе ее материала из неподвижного в подвижное состояние.

«Конденсационная зона» располагается на границе обменной зоны с вторичной объемной твердой фазой. Ее работа состоит в обеспечении взаимного обмена веществом между ними и превращении его в объемную твердую фазу.

«Обменная зона» располагается между забойной и конденсационной зонами, захватывая их. Ее работа состоит в обеспечении взаимного обмена, обмена веществом между ними и обмена между деструктивной и конструктивной микрizonaми метасоматоза и внешними по отношению к ним источниками питания и резервуарами для отгона «лишнего» материала» (Поспелов, 1973, с. 94).

Сопряженное функционирование всех перечисленных зон граничной фазы определяет физическую сущность метасоматоза на микроскопическом уровне. Однако координированное взаимодействие зон не является неперемным условием работы граничной фазы.

В тех случаях, когда доминирует работа забойной функциональной зоны, порода подвергается деструкции с образованием рыхлых продуктов. По существу, это физический процесс, так как минеральный состав образующихся диспергитов почти ничем не отличается от состава исходных пород. Если преобладает работа конденсационной зоны микросистемы метасоматоза, свободные пространства в породе заполняются новообразованными фазами. Г. Л. Поспелов (1973) называет это явление интрасоматозом. Следует сказать, что в процессе интрасоматоза закупориваются только макрополости, а микропоры и микротрещины не только остаются благодаря присутствию адсорбционных пленок воды, значительно снижающих поверхностную энергию на границе раздела твердое тело — вода, но количество их даже увеличивается за счет пористости выпавшего осадка. Поэтому, как отмечает Г. Л. Поспелов, интрасоматоз не препятствует развитию метасоматоза.

И, наконец, когда главную работу в функциональной системе метасоматоза выполняет обменная зона, в породе практически не происходит никаких изменений. Фильтрующиеся растворы проходят транзитом через систему пор и трещин в породе, химически не реагируя с последней. При ведущей роли какой-либо из трех зон, как видим, собственно метасоматические взаимодействия в системе вода—порода не осуществляются, и только в том случае, когда все функциональные зоны работают как равновесная система, формируются типичные метасоматиты.

Следует сказать, что процесс выветривания в целом нерав-

новесен, поэтому четко и равномерно координированного функционирования зон граничной фазы здесь не наблюдается. Скорее всего генерация продуктов гипергенеза совершается при некотором преобладании забойной зоны, производящей деструктивное перемалывание породы, как бы подготавливая последние к последующим вещественным трансформациям. Такое канализирующее деструктивное замещение, по терминологии Г. Л. Поспелова (1973), идет с увеличением удельной роли внутреннего пространства за счет развития системы вторичных микро- и макрополостей, связанных в единую флюидопроводную сеть. Поэтому, несмотря на то, что процесс гипергенного метасоматоза протекает в соответствии с правилом Линдгрена «объем на объем», последующее сжатие нередко приводит к сокращению объема, вызывая явления так называемой метасоматической контракции (Коржинский, 1969). Таким образом, процессы выветривания можно отнести к категории комбинированного метасоматоза, осложненного деструктивным канализирующим замещением (выщелачивающий метасоматоз, по Г. Л. Поспелову).

Следует рассмотреть особенности работы функциональных зон микросистемы метасоматоза и главные типы массообмена при ее развитии, применительно к процессам выветривания.

Основными агентами выветривания, как известно, являются метеорные и поверхностные воды, проникающие в породы через системы пор или трещин. При попадании почти чистых метеорных вод в поровое пространство породы на границе раздела «твердое—жидкое» сразу же создается градиент концентраций, вызывающий немедленное междуфазовое перераспределение вещества, которое осуществляется при помощи функционирования рассмотренного выше механизма трехзонной микросистемы метасоматоза. Элементарный акт замещения в пористом теле, по Г. Л. Поспелову (1973), выглядит следующим образом. После заполнения рабочим флюидом единичной поры непосредственно из нее развивается забойная зона, формирующая рядом с ней новую микрополость (рис. 13). В первоначальной поре образуется метасоматический продукт, который возникает в результате эволюции двух микрозон — обменной и конденсационной: обменная из исходной микрополости перемещается на место забойной зоны, в новую пору, а ее место занимает конденсационная зона. В итоге такого цикла в старой поре происходит образование метасоматита, в то время как новая заполняется отработанным флюидом.

Однако в большинстве случаев поровые пространства в породах сообщаются или между собой или с транзитной зоной, поэтому флюид не теряет своей активности и все время находится в рабочем состоянии, что, в свою очередь, вызывает многократное повторение цикла чередования: (обменная зона — забойная зона) → (обменная зона — конденсационная зона) →

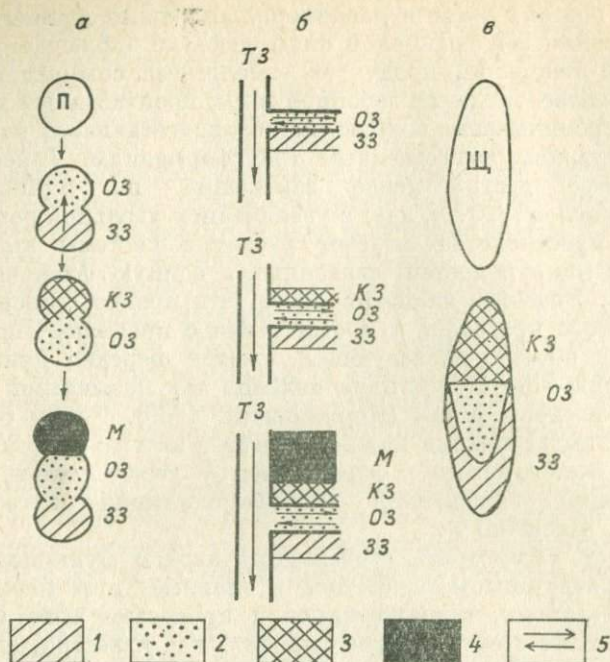


Рис. 13. Функциональные микросистемы метасоматоза (по Г. Л. Поспелову, 1973) с изменениями.

1 — забойная зона (ЗЗ); 2 — обменная зона (ОЗ); 3 — конденсационная зона (КЗ); 4 — метасоматит (М); 5 — массообмен; ТЗ — транзитная зона. а — последовательное развитие функциональной микросистемы метасоматоза в микропоре; б, в — развитие функциональной микросистемы метасоматоза при щелевом характере полости.

→ (обменная зона — забойная зона) и т. д. В случае трещинного или щелевого характера полости все три функциональных зоны микросистемы метасоматоза работают одновременно (см. рис. 13). Если транзитная зона непосредственно переходит в обменную, последняя, фронтально смещаясь, занимает положение забойной зоны, а на ее месте формируется метасоматит.

Рассмотренные типы микросистем метасоматоза могут различным образом комбинироваться друг с другом, создавая более сложный механизм минеральных взаимопревращений.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА НА ЭВМ НЕОБРАТИМОЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Наиболее существенная особенность природных процессов минералообразования — их подчинение принципу частичного равновесия. Этот феноменологический принцип, как будет по-

казано ниже, позволяет изучать пути необратимой эволюции геохимических систем методами равновесной термодинамики даже в таких явно неравновесных процессах, как процессы выветривания.

В блестящей теоретической работе Х.К. Хельгесона (Helgeson, 1971) показано, что область приложения принципа частичного равновесия распространяется и на такие процессы, как процессы последовательного минералообразования в экспериментальных исследованиях, моделирующих процессы выветривания и гидротермального изменения. Справедливость принципа частичных равновесных состояний доказывается также и результатами численного изучения на ЭВМ моделей выветривания гранитов (Kashik, Karrov, 1974; Fritz, Tardy, 1974). Эти результаты полностью соответствуют закономерностям выветривания, наблюдаемым на массивах горных пород, содержащих полевые шпаты. Таким образом, даже в безусловно неравновесных процессах выветривания и в кинетических экспериментах по последовательному минералообразованию выполняются условия частичного равновесия.

Геохимическое значение этого вывода трудно переоценить. Опираясь на принцип частичного равновесия, можно утверждать, что в каждый данный момент времени и в каждой точке пространства выполняются условия термодинамического равновесия для данного фиксированного состава геохимической системы. Этим самым исключаются из рассмотрения сложные и многообразные совокупности кинетических реакций, механизмы которых в большинстве своем неизвестны, так же как и неизвестны сами реакции. Приходится довольствоваться макроскопическим описанием системы, рассматривая только линейно-независимую систему уравнений реакций, число которых не может быть больше числа независимых компонентов системы. Но отказ от кинетического подхода, в смысле отказа от кинетической схемы реакций, не приводит к потере физико-химической информации. В условиях термодинамического равновесия полное описание состояния системы можно получить на основе применения равновесной термодинамики. Привлечение кинетической схемы реакций в данном случае оказывается излишним.

При описании методами равновесной термодинамики необратимых процессов приходится решать проблему, связанную с координатой времени, которая не фигурирует в уравнениях равновесной термодинамики. При существующем недостатке эмпирических данных по абсолютным скоростям растворения минералов или скоростям их превращений, по нашему мнению, следует использовать относительные скорости, выраженные как отношения степеней полноты протекания реакций. Этот метод, несмотря на недостаток эмпирических данных, позволяет исследовать возможные пути необратимой эволюции геохими-

ческих систем при различных исходных предположениях в отношении скоростей растворения и превращения. Выбор наиболее вероятных моделей должен строиться по принципу их адекватности природным наблюдениям и экспериментальным данным.

Сопоставление результатов численного моделирования необратимых процессов минералообразования с данными природных наблюдений и экспериментов (Helgeson, 1971) не оставляет сомнения в том, что последовательность минералообразования в неравновесном процессе определяется соотношением скоростей растворения исходных минералов. Из раствора, неравновесного по отношению к исходным минералам, будут выпадать те минералы, с которыми, согласно принципу частичного равновесия, в данный момент времени равновесен раствор данного состава. Изменение химического состава раствора будет продолжаться до тех пор, пока вся система исходные минералы — раствор не придет в устойчивое термодинамическое равновесие. Силикатные минералы обладают близкими значениями растворимости. Поэтому соотношение их скоростей растворения будет зависеть от соотношения площадей поверхности различных минералов в исходных парагенезисах. Последнее обстоятельство подсказывает идею использования при физико-химическом моделировании необратимых процессов природного минералообразования относительных скоростей растворения, полученных на основе реальных петрографических и литологических данных.

В изобарно-изометрических условиях равновесие мульти-системы определяется минимальным значением функции свободной энергии системы (потенциала Гиббса)

$$G(x) = \frac{g'x}{RT} + x' \ln(x/X) + x' \ln, \quad (38)$$

где $g' = g_j (j \in L)$ — вектор (штрих обозначает транспонирование), элемент которого g_j является изобарно-изометрическим потенциалом одного моля компонента j при данной температуре, давлении и соответствующем выборе стандартного состояния для коэффициента активности γ_j этого же компонента, а $L = \{1, 2, \dots, m\}$ — конечное множество целых индексов; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Разобьем L на n (Φ) подмножеств l_α таких, что $\bigcup_{\alpha} l_\alpha = L$, тогда $\gamma' \equiv \gamma_j (j \in L)$; $x' = x_j (j \in l; \alpha \in \Phi)$; $X' = X_\alpha (\alpha \in \Phi)$; $X_\alpha = \sum x_j$. Поясним физико-химическое содержание обозначений.

Множество $\Phi = \{1, 2, \dots, n (\Phi)\}$ задается априори и представляет собой список тех фаз, которые потенциально могут находиться в равновесии при фиксированных PT -условиях и данном химическом составе системы; L — множество из m компонентов системы при условии, что стехиометрически оди-

наковые компоненты из разных фаз являются различными компонентами (Shapiro, Shapley, 1965); x_j — число молей компонента j в мультисистеме. Из физических соображений мольные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами

$$x \geq 0. \quad (39)$$

Действительные значения g_j неизвестны и не могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически. В практических расчетах используются термодинамические функции (например, для 25°C и 1 атм $\Delta G_{f,iss}^0$), заменяющие значения g_j и не влияющие на конечный результат вычислений (Карпов и др., 1972).

Согласно вариационному принципу Гиббса, равновесные значения определяются путем минимизации $G(x)$ при ограничениях в виде (39) и системы уравнений баланса масс

$$Ax = b, \quad (40)$$

где $A \equiv a_{ij} (i = \overline{1, n}; j = \overline{1, m})$ — матрица коэффициентов, показывающих число молей стехиометрических единиц в компонентах и фазах системы. Стехиометрическая единица представляет наименьшее число тех стехиометрических составляющих, из которых могут быть получены составы всех компонентов и фаз системы путем их линейных комбинаций с положительными коэффициентами. Другими словами, стехиометрические единицы представляют собой неотрицательный стехиометрический базис для всех компонентов и фаз системы. Такими единицами могут быть элементы, окислы и более сложные ингредиенты; $b \equiv b_i (i = \overline{1, n})$ — вектор исходного химического состава, компонент которого b_i — число молей стехиометрической единицы i в системе.

Предполагается, что исходные данные заданы так, что $n(\Phi) \geq n$ и система (40) всегда совместна. Ранг матрицы A равен числу уравнений, т. е. равен числу n .

Функция $G(x)$ выпукла, что следует из термодинамического содержания функции изобарно-изотермического потенциала. Если принять, что при малых изменениях x_j в термодинамически допустимом направлении (в направлении уменьшения функции G) γ_j остается постоянным, то непрерывность и выпуклость G может быть доказана математически и для ее явно выражения в виде (38) (Карпов и др., 1972).

Решением задачи минимизации будет множество

$$D = \{\hat{x} / \hat{x} \in M; G(\hat{x}) \leq G(x) \text{ для всех } x \in M\},$$

где M — выпуклый многогранник (многогранное подмножество).

Из выпуклости G и M следует, что D определяет глобальный минимум G на M , т. е. \hat{x} характеризует устойчивое равновесие мультисистемы. При этом, если исключить маловероятные в практических расчетах особые случаи решений, термодинамически интерпретируемые как состояния безразличного равновесия, то множество будет состоять не более чем из одной точки \hat{x} . Таким образом, решение минимизации функции (38) при ограничениях (39) и (40) будет вполне однозначным.

Для определения равновесного состава открытых систем, когда в качестве независимых переменных выступают химические потенциалы подвижных компонентов, решение задачи минимизации $G(x)$ на множестве M осуществляется с помощью обобщенной функции Лагранжа

$$\Phi(x, u) = G(x) + u'(b - Ax), \quad (41)$$

где u' — n — мерный вектор множителей Лагранжа.

Предварительно выясним термодинамическое содержание множителей Лагранжа. С этой целью запишем $G(x)$ в виде

$$G(x) = x'v,$$

где v — m — мерный вектор, элемент которого v_j является химическим потенциалом компонента j . Используя принцип двойственности выпуклого программирования (Dorn, 1960), приходим к следующему соотношению:

$$\min G(x) = \max b'u \quad \text{или} \quad (\hat{x})'v = (\hat{u})'b.$$

Последнее выражение наглядно показывает, что в термодинамической интерпретации множитель Лагранжа $(\hat{u})_i$ является химическим потенциалом независимого компонента i (в нашем случае стехиометрической единицы i).

Введем обозначения: $N1$ — множество стехиометрических единиц, относящихся к инертным компонентам, $N2$ — к вполне подвижным компонентам. Если ставится задача определения равновесного состава открытой системы, то в нашей постановке задаем u_i , $i \in N2$ и ищем решение для x , u_i , $i \in N2$. Поэтому, считая содержание вполне подвижных компонентов неизвестной величиной, запишем уравнение баланса масс в виде

$$Ax - y_0 = b_0. \quad (42)$$

Нетрудно убедиться в том, что (42) является эквивалентной формой (40) при $y = b_2$, где $b'_0 = (b_1, 0)$, $y'_0 = (0, y)$, $b_1 \equiv b_i$, $i \in N1$, $b_2 \equiv b_i$, $i \in N2$. В канонической форме уравнение (42) будет иметь вид

$$A_0 x_0 = b_0,$$

где $x'_0 = (x, -y)$ и $A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ A_2 & E \end{pmatrix}$; здесь E — единичная матрица.

Введение дополнительных переменных $y_i (i \in N_2)$ в уравнение баланса масс (40) приводит к необходимости расширения вектора v в целевой функции $G(x)$ до $v'_0 = (v, u_2)$, где $u_2 = u_i$, $i \in N_2$ и соответственно $u_1 = u_i$, $i \in N_1$. Дополнительные переменные y_i , $i \in N_2$ имеют вполне определенное физико-химическое содержание. Это неизвестные значения мольных количеств вполне подвижных компонентов системы. Их химические потенциалы $u_2 = u_i$, $i \in N_2$ задаются внешними условиями и имеют определенное постоянное значение, независимое от других параметров состояния системы.

Функция Лагранжа с дополнительными переменными будет иметь вид

$$\Phi(x_0, u) = G(x_0) + u'(b_0 - A_0 x_0), \quad (43)$$

где

$$G(x_0) = x'v - y'(u_2). \quad (44)$$

Выражение (44) представляет потенциал Коржинского $K(x)$

$$G(x_0) = K(x) = G(x) - (b_2)'(u_2),$$

который равен термодинамическому потенциалу Гиббса минус скалярное произведение вектора химических потенциалов вполне подвижных компонентов на вектор мольных количеств. Считая $u_2 = \text{const}$, путем эквивалентных преобразований функции (43) приходим к

$$\begin{aligned} \Phi(x_0, u) &= (x, u_1) = x'v + (u_1)'(b_1 - Ax) + (u_2)'(-A_2x) = \\ &= G(x) - (u_2)'A_2x + (u_1)'(b_1 - A_1x). \end{aligned}$$

Здесь

$$G(x) - (u_2)'A_2x = -K(x), \quad (45)$$

так как $-A_2x = -y$.

Потенциал $K(x)$ представляет сумму выпуклой функции $G(x)$ и линейной $(u_2)'A_2x$, что в итоге дает выпуклую функцию, и, следовательно, задача минимизации потенциала Коржинского является задачей выпуклого программирования при линейных ограничениях (Карпов, 1972).

Рассмотрим неравновесную минеральную ассоциацию, состоящую из $n(R)$ фаз. Переход неравновесной минеральной ассоциации в равновесный парагенезис будет происходить путем взаимодействия между ее фазами с исчезновением одних, ростом других и появлением новых минеральных фаз из множества Φ фаз данной мультисистемы. При этом на пути к конечному состоянию одни фазы из Φ могут появляться, а затем исчезать. Уравнение баланса масс для зоны реакции (взаимодействия) будет в общем случае непрерывно меняться, что связано с различной скоростью протекания реакций у различных фаз неравновесной минеральной ассоциации. Таким образом, каждый k -й элементарный этап процесса, к которому применим

принцип локального равновесия, будет иметь свое уравнение баланса масс и свой локально-равновесный парагенезис.

Введем условную величину степени протекания реакции $\xi(\alpha \in R)$, характеризующую изменение массы фазы α в реакции α во времени (Пригожин, Дефей, 1966). Числовые значения скоростей реакций минералообразования в большинстве случаев неизвестны. Поэтому при физико-химическом моделировании можно использовать относительные скорости так же, как это делает Х. К. Хельгесон (Helgeson, 1968). Для определенности будем брать отношение скорости протекания α -й реакции к первой:

$$\Psi_{\alpha} = \xi_{\alpha}/\xi, \quad \xi \equiv \xi_1. \quad (46)$$

Сформулированные выше положения позволяют построить алгоритм для численного решения задач физико-химического моделирования необратимой эволюции открытых и закрытых систем. В общем виде k -й шаг алгоритма представлен следующими основными операциями:

1. $\xi^k = \xi^{k-1} + \Delta\xi^k$,
2. $b_i^k = \sum a_{ij} (\sum_{\alpha \in R} \xi^k \Psi_{\alpha})$, $i = 1, 2, \dots, n$; $j \in L$; $\alpha \in R$,
3. $M^k = \left\{ x / \sum_j a_{ij} x_j = b_i^k; i = \overline{1, n}; j \in L; x \geq 0 \right\}$,
4. $\min \{K(x)/x \in M^k\}$ или $\min \{G(x)/x \in M^k\}$

при ограничениях (39), (40) и (42).

Таким образом, в построенном алгоритме на каждом шаге $\Delta\xi$ решается задача выпуклого программирования. Это решение характеризует условия частичных равновесий для необратимого в целом процесса, а совокупность таких решений характеризует хронологическую последовательность изменений, происходящих в системе на ее пути к равновесию.

Следует отметить, что приведенный алгоритм приложим как к открытым, так и закрытым системам. В предлагаемых физико-химических моделях будут рассматриваться системы, открытые по отношению к углекислому газу, что вызвано удобством анализа формирования профилей выветривания в зависимости от парциального давления CO_2 . Поскольку вопрос об открытых системах в теоретическом плане достаточно сложен, в особенности когда речь идет о минимизации изобарно-изотермического потенциала системы — потенциала Коржинского, поэтому в следующем разделе будет изложена теория открытых систем в терминах математического аппарата оптимального программирования.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

При рассмотрении конкретных моделей минералообразования в корах выветривания мы будем постоянно иметь дело с открытыми системами, т. е. с системами, которые обмениваются веществом со своим окружением. Чтобы прийти к более глубокому пониманию открытых природных систем, необходимо более детально остановиться на их формулировке, так как до сих пор еще не все геохимики и петрологи достаточно точно представляют существо проблемы открытых систем.

Капли дождевой воды, поверхности различных водоемов (естественных и искусственных), верхняя хорошо аэрируемая часть почвы, коррозионная пленка металлов, кора выветривания горных пород — все эти и другие не перечисленные здесь физико-химические объекты могут рассматриваться как системы, открытые по отношению к газовым компонентам атмосферы — кислороду, углекислому газу, азоту, водяному пару. Равновесное содержание газовых компонентов в открытых системах будет определяться их парциальным давлением (или точнее их химическими потенциалами) в земной атмосфере и содержаниями других компонентов открытых систем, которые не входят в ее состав, например кремния, алюминия, магния, железа, калия, натрия, кальция и т. п.

Системы, открытые к земной атмосфере, — наиболее простые и наглядные примеры открытых систем. В практическом отношении они имеют исключительное значение, поскольку основная среда жизнедеятельности человека — поверхность Земли. Но с термодинамической точки зрения этими примерами иллюстрируется только один тип открытых систем частного вида. Любая система, так или иначе рассматриваемая совместно со своим окружением, с которым она обменивается веществом, является открытой. Участок поверхности морского дна — система, открытая к компонентам морской воды, подземные сталактитовые образования — к углекислотной атмосфере карстовых пещер, почвы — к почвенной атмосфере.

Во всех перечисленных примерах открытые системы рассматриваются по отношению к окружающей среде — внешнему резервуару. Предполагается, что сама открытая система не оказывает никакого влияния на резервуар. Напротив, резервуар устанавливает равновесие в открытой системе, не меняя своего состава. Такие условия возникают объективно, когда происходит обмен веществом между двумя несоизмеримыми по величине системами. Но могут быть, конечно, и чисто формальные причины рассматривать открытую систему относительно неизменяющегося резервуара, например соображения удобства термодинамического анализа или расчета.

В общем случае структура открытых систем может быть значительно сложнее. Она не сводится только к объединению двух систем — собственно открытой системы и ее окружения, под которым подразумевается резервуар постоянного состава. Например, можно представить себе большую составную термодинамическую систему, объединяющую несколько «равноправных» открытых систем, обмен вещества между которыми происходит таким образом, что в принципе может изменяться состав каждой открытой системы.

Чтобы дать общее, детальное и точное математическое представление модели открытых систем потребуются ввести некоторые новые понятия и сформулировать принципы, с помощью которых анализ равновесия закрытых систем будет распространяться на открытые системы. Постараемся сформулировать основную проблему, связанную с построением математических моделей открытых систем. Основная проблема — построение такой модели, которая давала бы возможность практически рассчитывать на ЭВМ перераспределения вещества в открытых системах и их совокупностях.

Забегая вперед, скажем, что если равновесный состав системы относительно всех независимых компонентов известен, то независимо от того, открытая это система или закрытая, равновесное распределение ее независимых компонентов рассчитывается по обычной схеме расчета равновесия в закрытых системах. Никаких затруднений здесь не возникает. Открытая система рассматривается как закрытая, в которой известны мольные количества всех независимых компонентов. Проблема возникает лишь тогда, когда конечное равновесное распределение независимых компонентов в открытых системах по условиям задачи неизвестно и его следует определить. То есть начальные условия задачи задаются таким образом, что только в конечном решении предполагается определить направление и количество перераспределенного вещества из одной системы в другую. Практическая значимость таких задач во всех областях приложения химической термодинамики бесспорна.

Геолог, наблюдающий минеральную зональность в корях выветривания, где переслаиваются горизонты с термодинамически несовместимыми парагенезисами минералов, например каолинитовая зона контактирует с монтмориллонитовой, неизбежно приходит к выводу о неравновесности природных мегасистем. Под мегасистемой в общем случае понимается совокупность природных минеральных систем, представленных различными породами, которые отделены друг от друга естественными границами раздела. Мегасистемой в рассматриваемом случае, например, является единая система метасоматических минеральных зон коры выветривания, но необязательно, чтобы она состояла из совокупности различных пород. Мегасистемой может быть названа стационарная система застойных грунто-

вых вод, где по вертикальному разрезу сверху вниз устанавливается стационарный режим распределения физико-химических характеристик водного раствора (парциального давления CO_2 , окислительно-восстановительного потенциала, кислотно-щелочных условий, концентраций растворенных компонентов), поддерживаемый, с одной стороны, земной атмосферой, с другой — скоростью накопления и сгорания органики в почвенном слое. В таких стационарных мегасистемах можно выделить конечный, непрерывный и последовательный ряд составляющих ее участков, в пределах которых, с достаточным для целей геохимии и петрологии приближением, можно пренебречь различием интенсивных термодинамических параметров. Конкретное представление мегасистемы определяется задачей исследования. Объективным критерием выделения мегасистемы могут служить эмпирически установленные масштабы перераспределения вещества в горных породах.

Стационарные мегасистемы характеризуются постоянными во времени градиентами состояния. Они будут стабильны, если при заданном распределении факторов ее состояния, в число которых наряду с обычными термодинамическими факторами включаются дополнительные параметры и ограничения, характеризующие распределение факторов в объеме мегасистемы, им соответствует минимальное значение термодинамического потенциала. Далее рассматриваются именно стационарные стабильные мегасистемы.

Проблема построения физико-химических моделей стабильных мегасистем бесспорно относится к числу фундаментальных теоретических проблем современной геохимии и петрологии. Конструктивное решение этой проблемы привело бы к существенному расширению области приложения методов феноменологической термодинамики при изучении физико-химических процессов природного минералообразования, так как класс явлений, описываемый в рамках стабильных стационарных моделей, значительно шире класса явлений, рассматриваемых равновесными термодинамическими моделями. Важно также и то, что при количественном изучении физико-химических моделей стабильных стационарных мегасистем мы полностью опираемся на равновесные термодинамические данные без привлечения кинетических параметров, численные значения которых обычно неизвестны. Единственное, с чем сразу же приходится считаться, — необходимость введения в исходные данные модели некоторых дополнительных ограничительных условий, характеризующих детальную внутреннюю структуру мегасистемы, что ставит определенные проблемы, когда речь идет о численной реализации физико-химических моделей на ЭВМ. Очевидно, что более полная физико-химическая модель отдельной минеральной системы может быть получена лишь на основе дополнительной информации о ее физико-химической среде,

т. е. на уровне мегасистемы. Например, чтобы термодинамически исследовать вопрос о перераспределении какого-либо элемента в разрезе коры выветривания, следует обязательно учитывать состав материнской породы. Модель мегасистемы будет включать исходную породу и продукты ее изменения.

Несмотря на всю сложность проблемы обобщения термодинамического подхода, в геохимии и петрологии трудно назвать работу, в которой были бы получены результаты, заслуживающие серьезного внимания. Подразумеваются при этом не самые общие, эскизные постановки задач физико-химического моделирования в мегасистемах, пригодные только для словесного обсуждения и символической иллюстрации зависимости параметров, а такие постановки, которые можно было бы численно решать на ЭВМ с учетом той количественной термодинамической информации, которой объективно располагает в настоящее время геохимия и петрология.

Ниже предлагается решение поставленной проблемы.

Общая постановка задачи физико-химического моделирования в мегасистемах опирается на следующие основные принципы:

1) мегасистемы стационарны и стабильны. В стационарном стабильном состоянии термодинамический потенциал мегасистемы минимален;

2) в мегасистеме можно выделить конечное число локально-равновесных участков. Каждая система мегасистемы состоит из нескольких участков, но может состоять и из одного;

3) имеется петрологическая и геохимическая информация, позволяющая выделить среди независимых компонентов каждого локально-равновесного участка инертные и вполне подвижные компоненты;

4) известен общий баланс вполне подвижных компонентов в объеме всей мегасистемы или ее отдельных частей, состоящих не менее чем из двух локально-равновесных участков и баланс масс инертных компонентов по каждому участку. Кроме того, предполагаются известными возможные пределы перераспределения инертных компонентов по каждому участку или по нескольким участкам мегасистемы, что отмечается наложением двусторонних ограничений на их содержания. Таким же образом вводится информация, ограничивающая нижние и верхние пределы содержания вполне подвижных компонентов.

Введем обозначения:

$Q = \{1, \dots, q, \dots, n(Q)\}$ — конечное множество локально-равновесных участков мегасистемы;

$n(Q)$ — число участков в мегасистеме. Далее символ $n(Z)$ будет обозначать число элементов в любом конечном счетном множестве Z ;

T_q и P_q — температура и общее давление в участке q ;

$$(b1^q)' = (b1_1^q, \dots, b1_{n(N1_q)}^q), \quad (b2^q)' = (b2_1^q, \dots, b2_{n(N2_q)}^q)$$

— векторы (штрих обозначает транспонирование) мольных количеств, соответственно инертных и вполне подвижных компонентов в участке q ;

$n(N1_q)$, $n(N2_q)$ — число компонентов в векторах $b1^q$ и $b2^q$;

$N1_q$ и $N2_q$ — подмножества инертных и вполне подвижных компонентов в участке q ;

$$A1^q = \| a1_{ij}^q \| \quad (i \in N1_q; j \in L_q)$$

$$A2^q = \| a2_{ij}^q \| \quad (i \in N2_q; j \in L_q)$$

$A1^q$ и $A2^q$ — матрицы стехиометрических коэффициентов, показывающих число молей инертных и вполне подвижных компонентов в зависимых компонентах мультисистемы участка q ;

L_q — подмножество зависимых компонентов и однокомпонентных фаз мультисистемы участка q . Под мультисистемой подразумевается список зависимых компонентов и фаз, которые потенциально могут присутствовать в локально-равновесном участке. Термодинамический потенциал мегасистемы будет равен сумме изобарно-изотермических потенциалов, составляющих ее локально-равновесные участки,

$$G^\Omega(x) = \sum_q G^q \quad q \in Q,$$

где

$$x' = ((x^1)', \dots, (x^q)', \dots, (x^{n(Q)})');$$

$(x^q)' = (x_1^q, \dots, x_j^q, \dots, x_{n(L_q)}^q)$ — вектор мольных количеств компонентов мультисистемы участка q .

Вектору зависимых компонентов мегасистемы соответствует вектор независимых компонентов — вектор y , который раскрывается следующим образом:

$$y' = ((y1^1)', (y2^1)', \dots, (y1^q)', (y2^q)', \dots, (y1^{n(Q)})', (y2^{n(Q)})'),$$

где $y1^q \equiv b1^q$ и $y2^q \equiv b2^q$, $q \in Q$.

Тождественная замена обозначающих символов подчеркивает важнейшее обстоятельство: если записываются символы $b1^q$ и $b2^q$, то этим самым указывается на строгую фиксацию мольных количеств инертных и вполне подвижных компонентов в исходных условиях задачи физико-химического моделирования; когда же записываются символы $y1^q$ и $y2^q$, то указывается, что мольные количества инертных и вполне подвижных компонентов находятся в оптимальном решении. В предельном случае, когда инертный компонент полностью инертен и $b1^q$ задается, а $y2^q$ определяется, то в общем случае определяется

и y_1^q и y_2^q . Полной инертности компонентов в природе не существует. Следует всегда учитывать относительность этих понятий, если речь идет не о предельных идеальных моделях.

Входные условия в разнообразных физико-химических моделях мегасистем, как станет понятнее ниже, помимо наложения локальных и глобальных ограничений на баланс масс вполне подвижных компонентов, могут задаваться посредством введения одно- или двусторонних ограничений на пределы допустимых содержаний y_1^q и y_2^q . Исследователь не должен пропускать этого принципиального замечания. Из него видно, что мы не ограничиваем себя требованием предельной инертности вектора инертных компонентов. Изобразительные средства оптимального программирования позволяют с большой выразительной силой отразить в математических конструкциях термодинамических моделей мегасистем относительность понятий инертных и вполне подвижных компонентов, что невозможно сделать другими средствами формального математического представления.

Рассмотрим подробнее структуру термодинамического потенциала мегасистемы $G^Q(x) \equiv G^Q$, который, как уже говорилось выше, равен сумме изобарно-изотермических потенциалов локально-равновесных участков мегасистемы или, что то же самое, сумме произведений мольных количеств всех зависимых компонентов мегасистемы на их химические потенциалы

$$G^Q = x'v_x,$$

где v_x — вектор химических потенциалов зависимых компонентов мегасистемы

$$v'_x = ((v^1)', \dots, (v^q)', \dots, (v^{n(Q)})'),$$

где

$$(v^q) = (v_1^q, \dots, v_j^q, \dots, v_{n(L_q)}^q);$$

$$v_j^q = c_j^q + \ln(x_j^q/X_\alpha^q);$$

$$X_\alpha^q = \sum_{\alpha} x_j^q, \quad j \in l_\alpha^q, \quad \alpha \in \Phi^q,$$

l_α^q — подмножество зависимых компонентов в участке q в фазе α ;

Φ^q — подмножество фаз мультисистемы в участке q ;

$$c_\alpha^q = \frac{g_j}{RT^q} + \ln \gamma_j^q, \quad j \in L_q;$$

g_j^q — изобарно-изотермический потенциал одного моля зависимого компонента в участке q при соответствующем выборе стандартного и отсчетного состояния;

γ_j^q — коэффициент активности компонента j ; R — универсальная газовая постоянная; T^q — температура участка по шкале Кельвина.

Пусть

$$n(N_E) = \sum_q n(N1_q) + \sum_q n(N2_q), \quad q \in Q.$$

Если вектор v_x расширить путем введения $n(N_E)$ нулевых компонентов, соответствующих $n(N_E)$ компонентам вектора

$$y' = ((y1^1)', (y2^1)', \dots, (y1^q)', (y2^q)', \dots, (y1^{n(Q)}), (y2^{n(Q)})),$$

то

$$x'v_x = (z)'v_{xy},$$

где

$$z' = ((x)', (y)')$$

и

$$(v_{xy}) = ((v_x)'(v_y)'),$$

$$(v_y)' = (0, \dots, 0, \dots, 0).$$

Следовательно, $G^\Omega(x) = G^\Omega(z) = G^\Omega$, так как $uv_y = 0$.

Возникает естественный вопрос: зачем понадобились дополнительные манипуляции с векторами x и v_x ? Сделаем по ходу изложения краткое отступление и постараемся в общих чертах объяснить наши намерения. Комментарии, хотя и дают возможность охватить проблему целиком, не вникая в детали, все же не избавляют читателя от запоминания символов и выкладок, если у него созрело твердое желание разобраться в существе проблемы.

Расширение векторов x и v_x , как будет видно далее, преследует вполне определенную и важную цель. Мы, в конечном итоге, строим такую математическую конструкцию задачи минимизации термодинамического потенциала мегасистемы, в которой композиция структурных элементов с графической наглядностью будет изображать глубокую взаимосвязь математических иероглифов термодинамических понятий и объектов физико-химической модели мегасистем с вполне подвижными и инертными компонентами, зависимыми и независимыми, с одно- и двусторонними ограничениями на пределы их возможного изменения. Из этой же конструкции, переписанной в виде двойственной задачи, автоматически следует термодинамическая интерпретация химических потенциалов и других свойств мегасистемы.

В условиях стабильности G^Ω будет принимать минимальное значение при заданных ограничительных условиях на всю мегасистему и составляющие ее участки. Обозначим систему ограничительных условий множеством Ω , не пытаясь пока определить его более подробно. Отметим только, что это множество включает линейные уравнения баланса масс на уровне

тов, показывающих число молей инертных и вполне подвижных компонентов в зависимых компонентах и фазах участка q ; E — единичные матрицы соответствующей размерности.

Обобщенная структура матрицы A легко запоминается, если выделить в ней сплошными линиями наиболее характерные блоки и пронумеровать их. Цифры в кружках указывают номер блока.

В определении множества Ω векторы $y_1^q, y_2^q, \overline{y_1^q}, \overline{y_2^q}$ — соответственно нижние и верхние ограничения на мольные количества инертных и вполне подвижных независимых компонентов в участке q . Еще раз необходимо обратить внимание на эти ограничения, которые допускают перераспределение инертных и вполне подвижных компонентов в заданных пределах. Вектор z определен выше. Вектор b_z имеет следующую структуру:

$$(b_z) = \begin{matrix} \longleftarrow n(N_E) \longrightarrow \\ (0, \dots, 0, \dots, 0; (b_1)', (b_2)'), \end{matrix}$$

где b_1 и b_2 , $n(N_1)$ и $n(N_2)$ — мерные векторы общего числа молей независимых инертных и вполне подвижных компонентов мегасистемы. Числа $n(N_1)$ и $n(N_2)$ могут быть представлены

$$n(N_1) = \max_q n(N_{1q}) \quad q \in Q;$$

$$n(N_2) = \max_q n(N_{2q}) \quad q \in Q,$$

т. е. размерности векторов b_1 и b_2 равны размерностям векторов b_1^q и b_2^q в тех участках мегасистемы, где число инертных и вполне подвижных компонентов максимально.

Включение в ограничительные условия векторов b_1 и b_2 позволяет выявить термодинамический смысл двойственного решения, соответствующего этим ограничениям, что станет ясно из записи двойственной задачи, которая будет сделана ниже. Система ограничительных условий $Az = b_z$ записывается таким образом, что общий баланс мегасистемы уравновешивается одновременным включением в систему зависимых (вектор x) и независимых компонентов (вектор y). Необходимо обратить внимание на следующую деталь. Число двусторонних ограничений на y_1^q и y_2^q меньше на сумму $n(N_1) + n(N_2)$. Это объясняется тем, что исключаются излишние ограничительные условия, зависящие от других. Если известен общий баланс мегасистемы по независимым компонентам и в каждом участке число молей независимых компонентов, кроме того, ограничено сверху и снизу, то одно ограничение становится избыточным.

В оптимальном решении прямой задачи определяется вектор \hat{x} и \hat{y} . Иначе говоря, находится компонентный и фазовый

состав участков, слагающих мегасистему, и их состав по инертным и вполне подвижным компонентам.

Следует дать термодинамическую интерпретацию вектора двойственных решений задачи определения стабильного состава мегасистемы. Прямой задаче минимизации термодинамического потенциала будет соответствовать двойственная задача:

$$\max \left\{ b'_z u \mid A' u \leq v_{xy}; \underline{y1^q} \leq y1^q \leq \overline{y1^q}; \right. \\ \left. \underline{y2^q} \leq y2^q \leq \overline{y2^q}; q = 1, \dots, n(Q) - 1 \right\}.$$

Двусторонние ограничения на $y1^q$ и $y2^q$, чтобы не загромождать структуру прямой и двойственной задачи, можно отнести к описанию некоторого множества ограничений, которые не включены в функцию Лагранжа, используемую в преобразованиях прямой задачи в двойственную. Транспонированная матрица A будет иметь вид

(A1 ¹)' (A2 ¹)'		(A1 ¹)' ⋮ (A1 ^{n(Q)-1})'	ⓐ
ⓐ	⋮		
⋮		(A1 ^{n(Q)-1})' (A2 ^{n(Q)-1})'	ⓑ
⋮		(A1 ^{n(Q)})' (A2 ^{n(Q)})'	
-E'	-E'	ⓓ	ⓔ
⋮			ⓕ
⋮		-E'	ⓗ
⋮		-E'	ⓓ

Обобщенная блочная структура матрицы A с пронумерованными блоками облегчает чисто геометрическое преобразование A в A' . Вектор v_{xy} определен выше. Раскроем содержание вектора двойственных решений — вектора u .

где

$$u' = (u'_0, u'_b),$$

$$u'_0 = ((u1^1)', (u2^1)', \dots, (u1^{n(Q)})', (u2^{n(Q)})'),$$

$$(u^b)' = ((u1^b)', (u2^b)'),$$

$$(u1_b)' = (u1_b^1, u1_b^2, \dots, u1_b^{n(N)}),$$

$$(u2_b)' = (u2_b^1, u2_b^2, \dots, u2_b^{n(N)}).$$

Напомним математический смысл u . Пусть V — функция минимальных значений G^Ω от b_z , тогда

$$u = \frac{\partial V}{\partial b_z},$$

т. е. u характеризует предельное изменение минимального значения G^Ω от изменения b_z .

Перейдем к термодинамической интерпретации вектора двойственных решений u — задачи выпуклого программирования как задачи определения стабильного состава стационарной природной мегасистемы. Вектор u_0 может быть интерпретирован как вектор химических потенциалов независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) в локально-равновесных участках, слагающих мегасистему. У одного и того же компонента химический потенциал в общем случае изменяется от одного локально-равновесного участка к другому. В условиях термодинамического равновесия системы химические потенциалы независимых действительных компонентов имеют одинаковое значение во всех ее фазах и зависимых компонентах.

Это фундаментальное положение гиббсовской термодинамики выполняется и в пределах локально-равновесных, по Д. С. Коржинскому, участках мегасистемы, хотя химические потенциалы независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) в разных участках мегасистемы различны. По аналогии с условиями термодинамического равновесия закрытой системы стабильное стационарное состояние мегасистемы может быть охарактеризовано вектором стационарных потенциалов независимых компонентов u_b , имеющим постоянное значение во всех участках мегасистемы. Таким образом, стационарный потенциал является обобщением понятия химического потенциала равновесной системы на стабильную стационарную мегасистему.

Обозначим

$$u^q = \begin{pmatrix} u1^q \\ u2^q \end{pmatrix} \quad q \in Q$$

и рассмотрим равенство

$$u_b = u^q + \Delta u^q = \text{const} \quad q \in Q.$$

Величина $\Delta u^q \quad q \in Q$ показывает степень отклонения мегасистемы от состояния равновесия. В условиях полного термодинамического равновесия мегасистемы (предельный случай)

$$\Delta u^q = 0 \quad q \in Q.$$

Таким образом, специальное агрегирование ограничений путем включения в ограничивающие условия векторов $b1$ и $b2$, о чем уже упоминалось выше, позволяет дать строгое термодинамическое обоснование стационарных потенциалов, исходя из математической композиции физико-химической модели мегасистемы, изображенной средствами выпуклого программирования. Аппарат двойственности позволяет найти термодинамическое объяснение также и другим ограничивающим условиям, которые включаются во множество Ω согласно конкретной специфике физико-химической модели.

Таким образом, выше была рассмотрена общая схема построения физико-химических моделей в стабильных стационарных мегасистемах. В зависимости от конкретных особенностей изучаемых моделей предложенную общую схему можно распространить на множество других задач перераспределения вещества в совокупностях открытых систем самого различного типа. Особый интерес представляют задачи перераспределения вещества в мегасистемах, состоящих из двух систем: собственно открытой системы и большого резервуара, практически неизменного состава. Важнейшей особенностью таких мегасистем является предположение о равенстве химических потенциалов независимых компонентов в открытой системе и резервуаре. Ниже будут рассмотрены некоторые особенности в постановке и численном решении задач химического равновесия в таких открытых системах методами выпуклого программирования.

Анализ частного типа открытой системы, находящейся в равновесии с большим резервуаром, сводится к рассмотрению мегасистемы, состоящей из двух систем: система I — собственно открытая система, система II — внешний резервуар. Запишем прямую задачу:

$$\min \{G^{\Omega}(z) \mid z \in \Omega\},$$

где

$$\Omega = \{z \mid Az = b_z; z \geq 0\}.$$

Система уравнений $Az = b_z$ будет иметь вид

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline A1^1 & & \\ \hline A2^1 & & -E \\ \hline & A1^2 & -E \\ \hline & A2^2 & -E \\ \hline A1^1 & & E \\ \hline & E & E \\ \hline \end{array} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ y_2^1 \\ y_1^2 \\ y_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vartheta_1^1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vartheta_1 \\ \vartheta_2 \end{pmatrix}$$

где x_1 и x_2 — векторы зависимых компонентов в открытой системе и резервуаре.

Казалось бы, специальной проблемы в постановке и решении задачи определения равновесного состава мегасистемы не возникает. Если задан вектор инертных независимых компонентов в открытой системе, а также общий баланс инертных и вполне подвижных компонентов в объеме всей мегасистемы, то задача определения \hat{x}_1 , \hat{x}_2 , \hat{y}_2 , \hat{y}_1^2 и \hat{y}_2^2 решается элементарно по общей схеме, рассмотренной выше. В практических задачах часто возникает неясность с объемом резервуара: какой его необходимо взять, чтобы точно определить векторы b_1 и b_2 .

В общем случае решение будет изменяться, если брать разные b^1 и b^2 . Можно, конечно, взять достаточно большой объем системы II, некоторые колебания которого в большую или меньшую сторону практически не повлияют на вектор решения \hat{x}^1 . К сожалению, этот прием не всегда пригоден. Заранее, например, трудно определить, сколько воды испарится в произвольно выбранный объем резервуара — атмосферу, тогда как по условиям задачи требуется точно фиксировать количество воды — растворителя. В других задачах желательно точно фиксировать химические потенциалы только некоторых газов (O_2 , CO_2), хотя вектор b^1 в большей серии задач будет непрерывно изменяться. Если из водного раствора при соприкосновении с атмосферой могут выделяться несколько газов, а известны с достаточной точностью химические потенциалы только некоторых газов атмосферы, то расчет химического равновесия в мегасистеме связан с дополнительными оценками соотношения размеров двух систем: открытой системы и резервуара, особенно в тех случаях, когда незначительное изменение какого-либо газового компонента существенно изменяет физико-химические характеристики водного раствора. Могут быть, конечно, и другие причины, затрудняющие непосредственный расчет химического равновесия в мегасистеме как совокупности двух несоизмеримых по величине открытых систем.

Наиболее простой и практически удобный путь решения задач физико-химического моделирования в открытых системах, соприкасающихся с внешним резервуаром неизменного состава, — решение в два этапа. Схема основана на допущении о равенстве химических потенциалов независимых компонентов в системах I и II.

Первый этап — определение химических потенциалов независимых компонентов в резервуаре:

$$\min \{(v^2)'x^2 | A^R x^2 = b^R ; x^2 \geq 0\},$$

где v^2 — вектор химических потенциалов зависимых компонентов в резервуаре (R — reservoir);

x^2 — вектор мольных количеств зависимых компонентов в резервуаре;

$A^R = \begin{pmatrix} A^1 \\ A^2 \end{pmatrix}$ — стехиометрическая матрица резервуара, определяемая так же, как и в случае общей задачи;

$(b^R)' = ((b^1)', (b^2)')$ — вектор мольных количеств независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) в резервуаре.

Применяя аппарат двойственности выпуклого программирования для задач определения равновесного состава в мульти-

системе, получим

$$\begin{aligned} \min \{v^2'x^2 | A^R x^2 = b^R; x \geq 0\} = \\ = \max \{(b^R)'u^2 | (A^R)'u^2 \leq v^2\}. \end{aligned}$$

Вектор u^2 — вектор химических потенциалов независимых компонентов в резервуаре. Его значение не зависит от того, какому объему резервуара соответствует вектор b^R . Вектор u^2 расщепим на два:

$$(u^2)' = ((u^2)^1)', (u^2)^2)',$$

где u^2 ¹ — вектор химических потенциалов независимых инертных компонентов в резервуаре;

u^2 ² — вектор химических потенциалов независимых вполне подвижных компонентов резервуара.

Обозначим

$$(u^1) = ((u^1)^1)', (u^1)^2)',$$

где u^1 ¹ — вектор химических потенциалов инертных компонентов;

u^1 ² — вектор химических потенциалов вполне подвижных компонентов в открытой системе.

В условиях термодинамического равновесия химические потенциалы вполне подвижных компонентов в резервуаре и открытой системе равны: u^1 ² = u^2 ².

Второй этап сводится к расчету равновесия в открытой системе. Докажем вначале следующее равенство:

$$\begin{aligned} \min \{v^1'x^1 | A^0 x^1 = b^0, x^1 \geq 0\} = \\ = \min \{(v^1 - ((A^2)^1)'u^2)'x^1 | A^1 x^1 = b^1; x^1 \geq 0\} + C, \end{aligned}$$

где v^1 — вектор химических потенциалов зависимых компонентов в открытой системе;

x^1 — вектор молярных количеств зависимых компонентов в открытой системе;

$A^0 = \begin{pmatrix} A^1 \\ A^2 \end{pmatrix}$ — стехиометрическая матрица открытой системы (0 — open);

$(b^0)' = ((b^1)', (y^2)^1)'$ — вектор молярных количеств независимых компонентов в открытой системе. Следует обратить внимание на существенную деталь: b^1 — известен, y^2 ¹ — неизвестен.

$$C = (A^2 x^1)'u^1 = (A^2 x^1)'u^2 = (y^2)^1'u^1 = (y^2)^1'u^2 = \text{const.}$$

Доказательство следует из цепочки эквивалентных равенств, в которых используется свойство выпуклой задачи — опти-

мальные значения прямой и двойственной задачи равны:

$$\begin{aligned} \min \{v_1'x_1 | A^0x_1 = b^0; x_1 \geq 0\} &= \min \{(v_1)'x_1 | A_1^1x_1 = \\ &= b_1^1; A_2^1x_1 = y_2^1; x_1 \geq 0\} = \max \{(b^0)'u_1 | (A_1^1)'u_1^1 + \\ + (A_2^1)u_1^2 \leq v_1\} &= \max \{(b_1^1)u_1^1 + (y_2^1)'u_1^2 | (A_1^1)'u_1^1 \leq \\ \leq v_1 - (A_2^1)'u_1^2\} &= \max \{(b_1^1)'u_1^1 | (A_1^1)'u_1^1 \leq v_1 - \\ - (A_2^1)u_1^2\} + C &= \min \{(v_1 - ((A_2^1)'u_1^2)x_1) | A_1^1x_1 = \\ &= b_1^1; x_1 \geq 0\} + C. \end{aligned}$$

Осталось доказать, что решение задачи

$$\min \{(v_1 - ((A_2^1)'u_1^2)x_1) | A_1^1x_1 = b_1^1; x_1 \geq 0\} + C$$

будет одним и тем же независимо от значения постоянной $C = \text{const}$. Собственно, это центральное утверждение всей системы доказательств для частного типа открытых систем, находящихся в равновесии с большим резервуаром. Поэтому приведем строгое доказательство этого утверждения для общей задачи выпуклого программирования на многограннике ограничений.

Имеем задачу

$$\min \{f(x) + C | x \in M; C = \text{const}\},$$

где $M = \{x | Ax = b; x \in E^m, x \geq 0\}$;

$f(x)$ — выпуклая функция m -мерного вектора; M — многогранник. Остальные обозначения стандартны. Определим подмножество точек множества M , на котором $f(x) + C$ принимает минимальные значения:

$$D = \{x | x \in M; f(x) + C = f(y) + C, \text{ для всех } y \in M\}.$$

Пусть

$$D^1 = \{z | z \in M; f(z) \leq f(x), \text{ для всех } x \in D\},$$

но тогда и

$$f(z) + C \leq f(x) + C,$$

что противоречит первоначальному определению D .

Следовательно, $D = D^1$ и, если D и D^1 состоят не более чем из одной точки, что гарантируется при строгой выпуклости, то $z = x$ и $f(z) = f(x)$. Утверждение доказано. Отсюда задача нахождения \hat{x}_1 записывается как задача минимизации потенциала Коржинского:

$$\min \{(v_1 - ((A_2^1)'u_1^2)'x_1 | A_1^1x_1 = b_1^1; x_1 \geq 0\}.$$

Решая эту задачу, определяем \hat{x}_1 . Не представляет труда определить также \hat{y}_2^1 :

$$\hat{y}_2^1 = A_2^1\hat{x}_1.$$

Выражение

$$(v_1 - ((A_2^1)'u_1^2)'x_1) = v_1 - y_2^1u_1^2 = K$$

есть не что иное, как изобарно-изотермический потенциал открытой системы по Д. С. Коржинскому (1957). Потенциал Коржинского в отличие от изобарно-изотермического потенциала Гиббса заслуживает ввиду своего практического значения специального обозначения: потенциал Коржинского в изобарно-изотермических условиях — потенциал К.

Наш вывод потенциала К получен независимо от Д. С. Коржинского и другими средствами. Он обеспечивает практическую возможность расчета сложных химических равновесий в открытых системах методами вышуклого программирования на ЭВМ.

В заключение ответим еще на один вопрос, поставленный следующим образом. Будет ли оптимальное значение вектора \hat{x}^q в данном локально-равновесном участке, полученное минимизацией функционала мегасистемы, отличаться от оптимального решения в этом же участке, вычисленного минимизацией локального термодинамического потенциала G^q , но с вектором $((b1^q)'(b2^q)')$, который был взят из глобального решения стабильного состава мегасистемы? Предоставим читателям самим доказать утверждение о том, что решение будет неизменным. Примеры конкретных расчетов химических равновесий в мегасистемах будут приведены в специальном разделе.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОРОДАХ И ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Выветривание пород в поверхностных условиях совершается главным образом под воздействием вод, просачивающихся через породы, основная масса которых имеет атмосферное происхождение. Обычно считают, что гипергенные преобразования пород контролируются самыми различными факторами — тектоническими, климатическими, гидрогеологическими, биологическими и т. д. Характер проявления и различные сочетания названных характеристик обуславливают разнообразие типов выветривания и интенсивность протекающих процессов. Если подходить к процессам разложения горных пород в зоне гипергенеза с общих позиций, то это действительно так. Но если рассматривать механизм минеральных трансформаций в коре выветривания конкретно, то всю сумму перечисленных факторов, в конечном итоге, можно свести к характеру взаимодействия вода — порода, т. е. с одной стороны, тип выветривания

Исходные термодимические данные

Компонент и минеральная фаза	$-\Delta G_{f298}^0$, кал/моль
1	2
$Al^{3+}(aq)$	116 000
$Al(OH)^{2+}(aq)$	166 040
$Al(OH)_2^+(aq)$	216 240
$Al(OH)_3^0(aq)$	264 937
$Al(OH)_4^-(aq)$	311 095
$H_4SiO_4^0(aq)$	312 640
$H_3SiO_4^-(aq)$	299 230
$Fe^{2+}(aq)$	21 540
$Fe^{3+}(aq)$	3 760
$FeOH^+(aq)$	66 910
$FeOH^{2+}(aq)$	57 460
$Fe(OH)_2^0(aq)$	109 250
$Fe(OH)_3^0(aq)$	160 300
$Fe(OH)_4^-(aq)$	201 200
$Fe(OH)_3^-(aq)$	148 000
$Fe(OH)_4^{2-}(aq)$	185 000
$K^+(aq)$	67 700
$Na^+(aq)$	62 540
$Ca^{2+}(aq)$	132 180
$Mg^{2+}(aq)$	108 900
$H_2CO_3^0(aq)$	148 995
$HCO_3^-(aq)$	140 305
$CO_3^{2-}(aq)$	126 215
$CaOH^+(aq)$	171 550
$CaHCO_3^+(aq)$	273 699
$MgOH^+(aq)$	152 500
$MgHCO_3^+(aq)$	251 109
$OH^-(aq)$	37 595
$H^+(aq)$	0
$H_2O(aq)$	56 690
$KAlSi_3O_8$, санидин	892 474
$NaAlSi_3O_8$, альбит	883 996

1	2
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, анортит	955 971
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, нефелин	470 220
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, мусковит	1 336 373
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, флогопит	1 410 900
$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, аннит	1 149 300
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, серпентин	962 770
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, диоксид	724 130
$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, оливин	411 490
Fe_3O_4 , магнетит	241 590
SiO_2 , аморфный	203 298
CaCO_3 , кальцит	269 565
FeCO_3 , сидерит	161 055
$\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, амезит	2 007 600
$\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, дафнит	1 667 200
$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, клинохлор	1 958 700
$\text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 286 598
$\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 306 780
$\text{Ca}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 283 588
$\text{Mg}_{30,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 279 696
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 259 400
$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 055 000
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 320 000
$\text{K}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 300 300
$\text{K}_{0,8}\text{Mg}_{0,635}\text{Al}_{2,07}\text{Si}_{3,43}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 325 465
$\text{K}_{0,8}\text{Fe}_{0,55}\text{Al}_{2,07}\text{Si}_{3,43}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 271 424
$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	720 000
$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_4$, сепиолит	1 020 500
FeOOH , гетит	117 040
Fe_2O_3 , гематит	176 770
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, гиббсит	552 598
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, каолинит	907 730

МОНТМОРИЛ-
ЛОНИТЫ

будет определяться физико-химическим состоянием воды, а с другой — составом исходного материала. Причем физико-химическое состояние воды (температура и состав) и ее динамика интегрируют всю сумму главных агентов выветривания. Поэтому в дальнейшем при построении моделей выветривания

пород различного состава будем варьировать условия гиперге неза через характер взаимодействия вода — порода.

Чтобы приблизить теоретические модели к реальным природным условиям, были учтены все возможные компоненты водных растворов, появление которых можно ожидать в интересующих водах, и для которых, естественно, имелись более или менее надежные термодимические константы (табл. 5).

Предполагалось, что наиболее вероятными минеральными фазами, возникающими в процессе выветривания пород (от кислых до ультраосновных), могут являться соединения, представленные в табл. 5. Следует заметить, что для хлоритов и монтмориллонитов включались не только идеальные, но и сложные стехиометрические формулы. Это позволяло рассчитать и проследить изменение составов слоистых силикатов в процессе развития профилей выветривания.

Термодинамические константы минералов были взяты из работ И. К. Карпова и др. (1968), Х. К. Хельгесона (Helgeson, 1969), Ю. М. Мельника (1972) или определялись по методике И. Тарди и Р. Гаррелса (Tardy, Garrels, 1974).

Во всех случаях моделирование процессов необратимой эволюции пород в зоне гипергенеза проводилось в условиях, приближенных к влажному тропическому климату ($P_{\text{общ}} = 1$ атм и $t = 25^\circ\text{C}$) для двух постоянных режимов парциального давления углекислого газа, соответствующих давлению CO_2 в атмосфере ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм) и в почвах, которое может превышать атмосферное от 10 до 100 раз, в восстановительной среде.

ВЫВЕТРИВАНИЕ ГРАНИТОВ

Минеральный состав гранита с незначительными изменениями был заимствован из работы Ж. Педро (1971), посвященной экспериментальному моделированию процессов выветривания (кварца — 30%, ортоклаза — 15, олигоклаза — 38 и биотита — 17%). Относительная скорость реакции минералов с водой исчислялась по отношению к процентному содержанию калиевого полевого шпата. Таким образом, соотношение скоростей растворения в ряду кварц — ортоклаз — олигоклаз — биотит было принято равным 2 : 1 : 2,5 : 1,4.

Результаты численной минимизации функции $K(x)$ на каждом шаге изменения степени протекания реакции ξ показывают, что в условиях парциального давления углекислого газа, равновесного по отношению к атмосфере воздуха, гидrolитического воздействие чистой дождевой воды на породы гранитного состава приводит к следующей последовательности минералообразования в профиле выветривания. Первой аутигенной фазой на пути необратимого гипергенного изменения гранита оказывает-

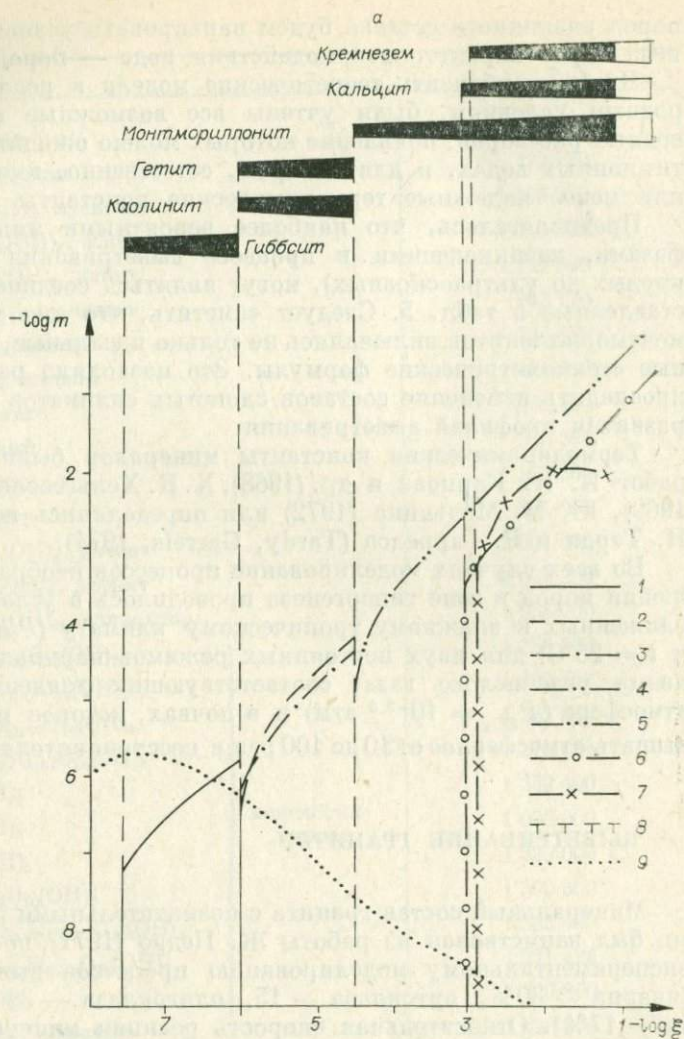
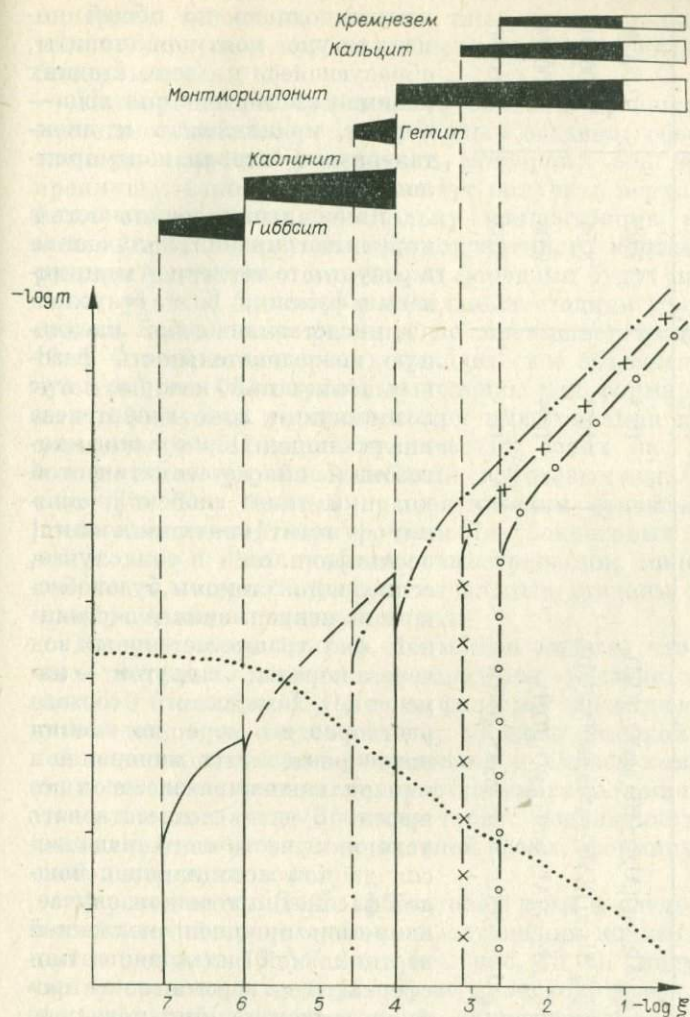


Рис. 14. Количества и последовательность формиро в системе, открытой в отношении CO_2 в стандартных и $P_{\text{CO}_2} =$

m — мольные количества минералов на килограмм
 1 — гиббсит; 2 — каолинит; 3 — гетит; 4 — монтмориллонит;

ся гиббсит (рис. 14, а), формирующийся уже на ранних стадиях разложения исходного материала при $\xi = 10^{-7,5}$ и достигающий наибольшей концентрации (0,00031 г/кг H_2O) при $\xi = 10^{-6}$. Далее, по мере протекания реакции, формируется парагенезис каолинита (0,0212 г/кг H_2O при $\xi = 10^{-4,5}$) с ге-



вания вторичных минералов при выветривании гранитов условиях при $t = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ атм}$ (а) $10^{-4,5} \text{ атм}$ (б).

воды; ξ — степень протекания реакции.

5 — хлорит; 6 — кальцит; 7 — кремнезем; 8 — серпентин; 9 — pH.

титом ($0,005 \text{ г/кг H}_2\text{O}$ при $\xi = 10^{-4,5}$), монтмориллонит и, наконец, ассоциация монтмориллонит + кальцит + кремнезем.

В процессе выветривания состав монтмориллонитов претерпевает некоторые изменения (табл. 6). При более высоких значениях степени протекания реакции увеличивается содержание

Изменение состава монтмориллонитов при выветривании гранитов в условиях парциального давления углекислого газа 10^{-3} - 3.5 атм

Кристаллохимическая формула	Степень протекания реакции	pH	Eh
$K_0.115(Ca_0.052Mg_0.481Fe_0.002^{2+}Fe_0.544^{3+}Al_1.336)(Al_0.322Si_3.678)O_{16}(OH)_2$	10^{-4}	7,95	0,00059
$K_0.172(Ca_0.036Mg_0.416Fe_0.002^{2+}Fe_0.498^{3+}Al_1.214)(Al_0.294Si_3.766)O_{16}(OH)_2$	10^{-3}	8,54	0,00191
$K_0.325(Ca_0.013Mg_0.313Fe_0.008^{2+}Fe_0.553^{3+}Al_1.18)(Al_0.27Si_3.73)O_{16}(OH)_2$	10^{-2}	9,06	0,00314
$K_0.29(Ca_0.011Mg_0.487Fe_0.004^{2+}Fe_0.58^{3+}Al_1.076)(Al_0.268Si_3.732)O_{16}(OH)_2$	10^{-1}	9,33	0,00496

калия, магния и трехвалентного железа, однако по общей номенклатуре монтмориллониты, образующиеся на всех стадиях реакции взаимодействия вода — порода, принадлежат к диоктаэдрической серии монтмориллонит-бейделитов.

Минеральная зональность в коре выветривания, полученная в результате численной минимизации функции $K(x)$, безусловно, представляет собой идеальную последовательность фазовых ассоциаций, которые могут возникнуть в зоне гипергенеза кислых пород. Образование многозональной метасоматической колонки типа гиббсит | каолинит + гетит | монтмориллонит | возможно лишь в том случае, если, с одной стороны, будет обеспечена непрерывная и постоянная фильтрация метеорных вод через породы, а с другой — изменение химического состава растворов по мере появления новообразованных минералов и минеральных парагенезисов все время будет соответствовать условиям частичного равновесия данной ассоциации с жидкой фазой. В противном случае, например при очень медленной вертикальной фильтрации атмосферных вод, верхние зоны профиля выветривания могут не только редуцироваться, но и полностью исчезать. При условии полного застоя, когда циркуляция растворов в породах гранитного состава прекращается полностью, будем иметь в пределе минеральный ансамбль, характерный для нижней монтмориллонитовой зоны. Последнее хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями

Ж. Педро (1971), который показал, что разбухающие глинистые минералы триоктаэдрического типа (монтмориллониты) кристаллизуются не в зоне водообмена прибора «Соклет», а в колбе-приемнике.

Наоборот, при чрезвычайно сильном дренаже и большом ежегодном количестве атмосферных осадков, обеспечивающих высокую скорость фильтрации метеорных вод через породы, преимущественное развитие могут получить верхние зоны профиля выветривания, поскольку концентрации растворенных компонентов вследствие кратковременного контакта циркулирующих растворов с исходными породами будут поддерживаться на уровне, близком к начальным стадиям процесса, когда степень протекания реакции не превышает величин $10^{-7,5}$ — 10^{-6} . С этой точки зрения находит свое объяснение тот факт, что наиболее благоприятные условия для формирования мощных гиббситовых горизонтов при выветривании кислых пород создаются во влажных тропических зонах на приподнятых плато, выше уровня колебания грунтовых вод. Отсюда вытекает довольно важный в практическом отношении вывод о преимущественной приуроченности бокситовых месторождений только к тем профилям выветривания, минеральная зональность которых отвечает начальным стадиям гипергенного преобразования исходных пород.

Из диаграммы на рис. 15 можно видеть, что содержания всех основных элементов в пределах указанных величин ξ ниже 10^{-5} моль/кг H_2O , т. е. фильтрат практически является чистой водой и, следовательно, обладает высокой потенциальной возможностью для растворения и выноса компонентов породы за исключением малорастворимого алюминия, который уже в самом начале процесса теряет подвижность и начинает накапливаться в виде остаточной фазы, формируя минералы свободного глинозема.

Переход от тыловой, гиббситовой зоны к следующей каолинит-гетитовой происходит при достижении концентрации кремния в растворе $10^{-4,87}$ моль (см. рис. 15, а). Следует отметить, что на границе этих двух зон не происходит резких перепадов концентраций компонентов, за исключением железа, для которого концентрационная кривая резко перегибается и становится нисходящей, фиксируя появление гетита. Это, по-видимому, объясняется отсутствием в кристаллической структуре каолинита щелочных и щелочноземельных катионов. Они как бы транзитом проходят через каолинит-гетитовую зону, не задерживаясь в этой части метасоматической колонки. Очевидно, резкие изменения концентрации при инфильтрационно-метасоматических явлениях наблюдаются только для тех компонентов поровых растворов, которые участвуют в построении новообразующихся минералов. Например, из этой же диаграммы хорошо видно, что при формировании монтмориллонитовой

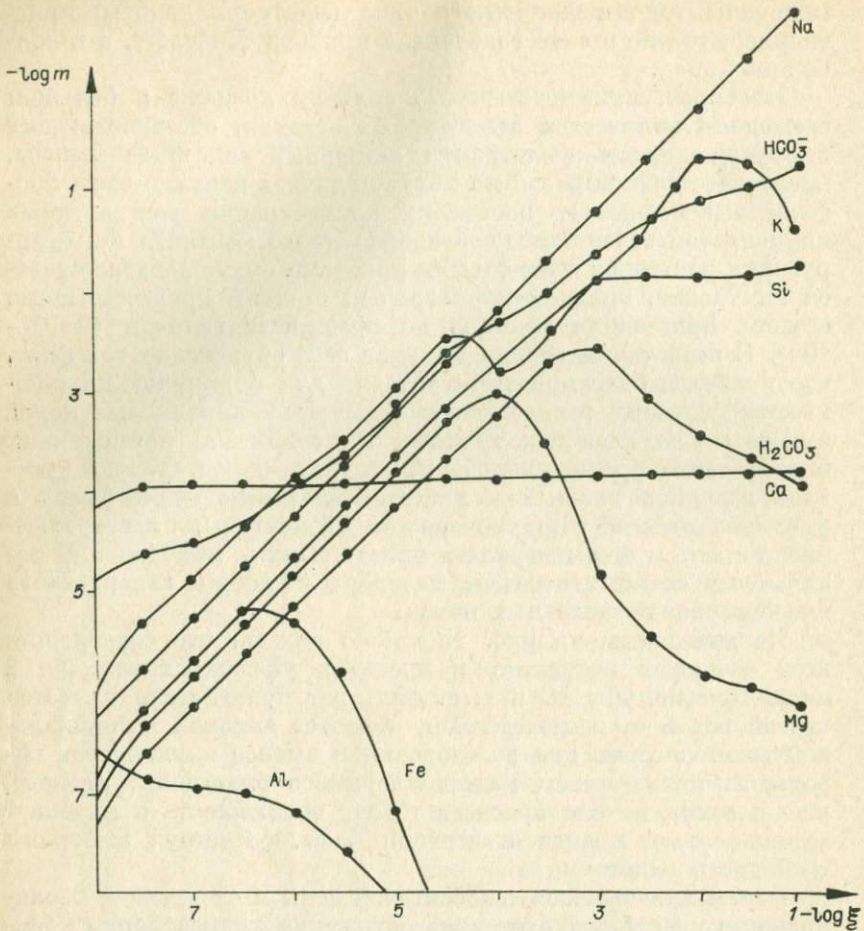
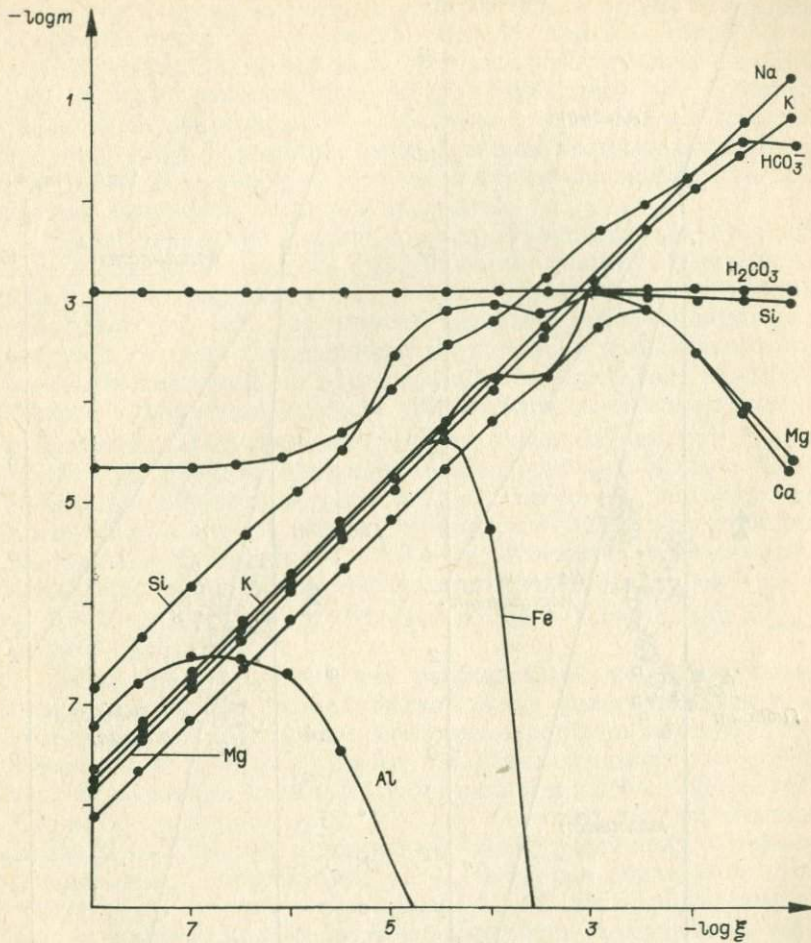


Рис. 15. Изменения суммарных концентраций элементов и CO_2 в водном и $P_{\text{CO}_2} =$

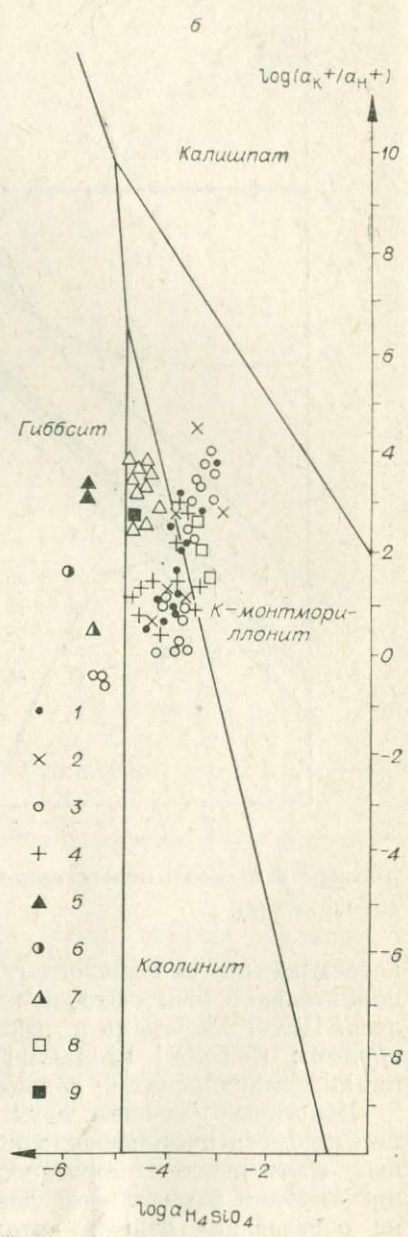
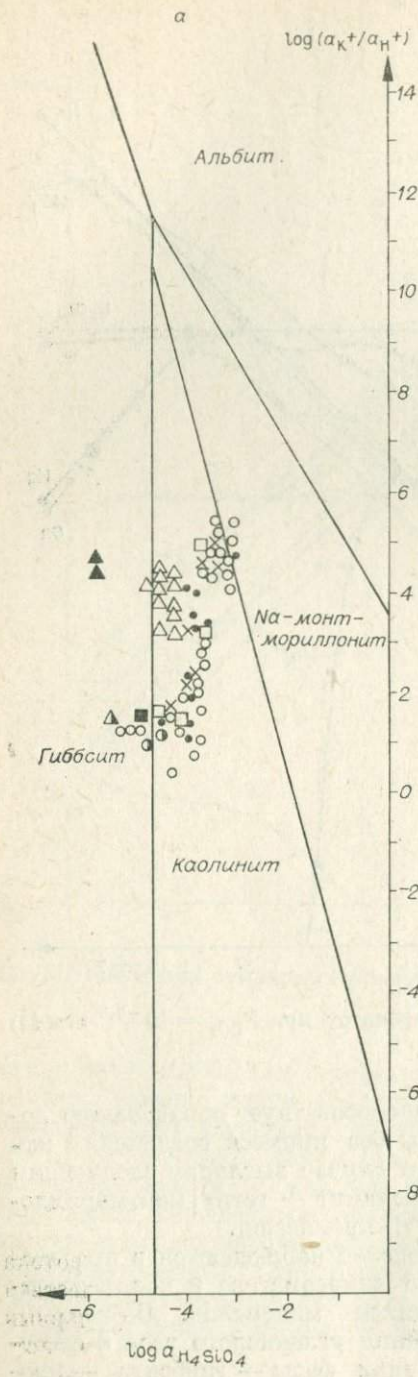
зоны кривые изменения содержаний калия, кремния, кальция и магния заметно изменяют свою конфигурацию. То же самое отмечается при выпадении кремнезема и кальцита в нижней зоне профиля выветривания (см. рис. 14). С увеличением парциального давления CO_2 в 100 раз (до $10^{-1,5}$ атм), что может наблюдаться в почвенных горизонтах в результате минерализации гумуса и корневого дыхания растений, зональность профиля выветривания существенно не меняется (см. рис. 14, б). В принципе здесь выделяются те же самые минеральные зоны. Правда, в отличие от предыдущей модели, повышение парциаль-



растворе в процессе выветривания гранитов при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм (а)
 $10^{-1,5}$ атм (б).

ного давления углекислого газа способствует образованию дополнительной каолиновой зоны без примеси соединений железа. Полный профиль в данном случае выглядит следующим образом: гиббсит | каолинит | каолинит + гетит | монтмориллонит | монтмориллонит + кальцит + кремнезем |.

Некоторые различия двух моделей наблюдаются в протекании процесса инфильтрационного метасоматоза и количественных соотношениях формирующихся минералов. Во-первых, при высоком парциальном давлении углекислого газа в системе образование первой аутигенной фазы — гиббсита — про-



исходит несколько позднее (степень протекания реакции 10^{-7}), хотя заканчивается, как и в предыдущем случае, при $\xi = 10^{-6}$; во-вторых, интервал степени протекания реакции, в котором каолинит является устойчивой фазой, немного шире ($\xi = 10^{-6} - 10^{-4}$), и, кроме того, как отмечалось выше, он образует самостоятельную мономинеральную зону. И, наконец, увеличение концентрации углекислого газа на два порядка приводит к формированию втрое больших количеств каолинита ($0,067$ г/кг H_2O при $\xi = 10^{-4}$), в то время как количества всех других минералов остаются прежними.

Общая тенденция изменения концентраций компонентов водного раствора в процессе выветривания гранитов при различных режимах парциального давления углекислого газа в целом однотипа (см. рис. 15). Однако содержание большинства элементов в растворе, находящемся в контакте с углекислым газом почв, заметно выше на протяжении всего процесса гидролитического разложения гранита. Исключение составляют натрий и кремний. Содержание натрия несколько больше при $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$, а кремния одинаково в обоих случаях. Последнее связано с тем обстоятельством, что, как известно, растворимость кремнезема в воде не зависит от кислотно-щелочного потенциала среды в интервале $pH = 3,5 - 9$. Именно в этих пределах происходит процесс преобразования гранитных пород ($pH = 5,6 - 9$ при $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм и $pH = 4,6 - 8$ при $P_{CO_2} = 10^{-1,5}$ атм).

Необходимо отметить, что рассчитанное необратимое изменение химического состава жидкой фазы, фильтрующейся через граниты, довольно хорошо совпадает с данными анализов грунтовых вод из элювия гранитов и близких к ним по составу пород, содержащих кварц, полевые шпаты и слюды. Это иллюстрируется диаграммой (рис. 16), где нанесены данные анализов атмосферных осадков и природных вод из различных горизонтов элювиальных образований, т. е. растворов, находившихся в контакте с породами неодинаковое время. Как видим, теоретически рассчитанное необратимое изменение химического состава растворов, показанное на диаграмме, почти точно следует за общим направлением эволюции химического состава природных вод. Показательно, что как и при моделировании отношение K^+/H^+ не поднимается выше монтмориллонитового поля.

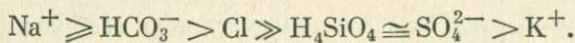
Рис. 16. Поля устойчивости минералов в системах $Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ (а) и $K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ (б).

Средние анализы вод, фильтрующихся в элювии на породах различного состава: 1 — гранитах (Tardy, 1971); 2 — основных породах (Tardy, 1971); 3 — гранитах (Paces, 1972); 4 — почвах Гавайских островов (Sherman *с. а.* 1964); 5 — гнейсах Северной Канады (Clark, 1924); 6 — известняках Северной Канады (Clark, 1924); 7 — бокситах Гвинеи (Шварцев, 1972); 8 — дождевые воды (Гаррелс, Маккензи, 1974); 9 — гранитах (Гаррелс, Маккензи, 1974); 10 — базальтах (Гаррелс, Маккензи, 1974).

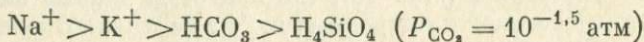
Полные профили выветривания на гранитах

По А. П. Никитиной и др. (1971)	По Гилксу и др. (Gilkes e. a., 1974)	Модель, $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм	Модель, $P_{CO_2} = 10^{-1,5}$ атм
Охристо-каолинит-гипситовая	Каолинит-гетит-гипситовая	Гипситовая	Гипситовая
Охристо-каолинитовая	Каолинитовая	Гетит-каолинитовая	Каолинитовая Гетит-каолинитовая
Каолинит-гидрослюдистая	Каолинит-гидрослюдистая, монтмориллонитовая (смешанослойная)	Монтмориллонитовая (смешанослойная)	Монтмориллонитовая (смешанослойная)

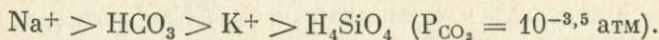
Еще одной особенностью, сближающей теоретическую модель с соотношениями, наблюдаемыми в естественных условиях, является сходство относительных количеств главных компонентов в теоретическом и природных растворах, циркулирующих в кислых породах. По данным Т. Пачеса (1972), грунтовые воды в регионах, сложенных гранитами, гранодиоритами и аркозами, характеризуются следующими количественными взаимоотношениями компонентов:



Если для этих же компонентов взять концентрации, рассчитанные для конечной точки гидролитического процесса (см. рис. 15), то получим ряды, довольно близкие к приведенному выше



или



Необходимо рассмотреть вопрос о том, насколько рассчитанные авторами теоретические колонки соответствуют естественным профилям выветривания на кислых породах.

В работе А. П. Никитиной и др. (1971) приводится сводный полный гипергенный профиль на гранитах, гнейсах и мигматитах, составленный по материалам изучения кор выветривания Британской Гвианы, Южной Африки и Индонезии. В нем авторы выделяют три основных зоны (сверху вниз): охристо-каолинит-гипситовую, охристо-каолинитовую и каолинит-гидрослюдистую. Как видим, эти зоны довольно хорошо сопоставляются с теми минеральными парагенезисами, которые возникают при моделировании процесса выветривания гранитов, в условиях низких парциальных давлений углекислого газа (табл. 7).

К сожалению, в своей работе А. П. Никитина с сотрудниками (1971) дает обобщенное представление о минеральной зональности в коре выветривания близких по составу пород, не останавливаясь подробно на частных разрезах элювия. Но было бы интересно сравнить рассчитанные метасоматические колонки с конкретными гипергенными профилями кислых пород, близких по составу к исходному материалу модели.

Следует отметить, что в литературе мощные современные или молодые коры выветривания с полным профилем, развивающиеся по гранитам, описывались крайне редко. Во всяком случае, нам известна лишь одна публикация Р. Дж. Гилкса и др. (Gilkes e. a., 1974), в которой приводится разрез латеритной коры выветривания на гранитах, развитой на юго-западе Австралии (в 72 км восточнее г. Перт, район Бэйкер Хилл).

Латеритные почвы и профили выветривания на Великом Плато Западной Австралии изучались неоднократно (Cargol, Jones, 1947; Grubb, 1971), однако многие детали их строения и состава оставались неясными, так как исследованию подвергались самые верхние части разреза на глубине 3—4 м. Только в самое последнее время благодаря бурению удалось полностью вскрыть выветрелую толщу мощностью от 10 до 43 м.

По данным Р. Дж. Гилкса и др. (Gilkes, e. a., 1974), кора выветривания в районе Бэйкер Хилл (профиль Кауринг) развивается по микроклиновым гранитам, состоящим главным образом из кварца (45—50%) и микроклина (35—40%), с примесью плагиоклаза (3—5%) и слюд (1—3%). Количественные соотношения новообразованных минеральных фаз позволяют выделить в вертикальном разрезе элювия три зоны (сверху вниз): каолинит-гетит-гиббситовую, каолинитовую и каолинит-гидрослюдистую (гидрослюда, монтмориллонит + каолинит или смешанослойная фаза + каолинит), которые в принципе сопоставимы с моделью гипергенной инфильтрационно-метасоматической колонки по гранитам. Профиль выветривания гранитов Западной Австралии по характеру несколько ближе к зональности, полученной при повышенных парциальных давлениях углекислого газа. Некоторые различия, обусловленные присутствием в естественных профилях нескольких фаз в верхних зонах, например гетита и каолинита, по всей вероятности, объясняются наложенными процессами. Однако рассчитанные модели (см. рис. 14) на границах перехода от зоны к зоне допускают существование парагенезисов каолинит + гиббсит и каолинит + смешанослойная фаза (монтмориллонит), что еще больше сближает их с природными образованиями.

Одним из важных вопросов, который возникает при изучении процессов выветривания кислых пород, является вопрос о возможности формирования за счет последних бокситовых месторождений. Если говорить о процессах гиббситизации гранитов, то как будто бы в этом сейчас можно не сомневаться, поскольку

факты формирования минералов свободного глинозема в элювии кислых пород трудно опровергнуть. В данном случае речь идет о количественной стороне этого процесса: до сих пор ряд авторитетных исследователей отрицают участие кислых пород в бокситообразовании, несмотря на, казалось бы, очевидные факты. Так, на Мадагаскаре бокситовые месторождения, образованные по гранитам, считаются одними из лучших. Широко разрабатываются бокситы по гранитогнейсам Индии, Британской Гвiany (Хардер, 1959) и Австралии (Grubb, 1971). Тем не менее некоторые исследователи, например Г. И. Бушинский, считают все эти профили плохо изученными, а выделение бокситовой зоны сомнительным.

Модель необратимой эволюции гранитных пород под воздействием атмосферных осадков и углекислого газа в термодинамических условиях земной поверхности позволяет оценить и количественную сторону процесса формирования свободного глинозема для районов с различными гидроклиматическими условиями.

Наши расчеты (см. рис. 14) показывают, что максимальные количества гиббсита, кристаллизующегося в ходе гидролитической реакции фильтрующихся растворов, с гранитной породой составляют $0,00031 \text{ г Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{л H}_2\text{O}$. В наиболее влажных зонах тропиков, ограниченных примерно 20° северной и южной широты, годовое количество осадков, по данным Дж. Д. Шермана (Scherman, 1952) и С. В. Калесника (1955), колеблется между 6588 мм (Никарагуа, 11° с. ш.) и 15 000 мм (Гавайи, 22° с. ш.). Предположим, что две трети всей массы влаги, выпадающей на Гавайях, просачивается через исходные породы и, следовательно, полностью участвует в дренаже. Таким образом, в течение года через сечение площадью 1 м^2 при максимальном количестве осадков профильтруется около 10 000 л, которые дадут около 3,1 г гиббсита, или в пересчете на 1 км^2 3,1 т в год. Если годовой сток снизится в 10 раз, то в этом случае на территории площадью 1 км^2 количество гиббсита будет в 10 раз меньше ($310 \text{ кг}/\text{км}^2 \text{ год}$), а в более сухих зонах низких широт снизится до первых килограммов.

Для больших гранитных массивов, таких, как, например, Сьерра-Невада, площадь которого достигает $50\,000 \text{ км}^2$ и где, по данным Дж. Физа и др. (Fith e. a., 1964), инфильтрация атмосферных осадков составляет 50 см^3 воды на 1 см^2 площади, ежегодно при благоприятных условиях может] формироваться до 39 000 т гиббсита.

ВЫВЕТРИВАНИЕ БАЗАЛЬТОВ

В качестве исходной породы при моделировании процесса выветривания был выбран оливинный базальт, близкий по составу к лавам серии Кулау Гавайских островов (о. Оаху),

содержащий 4,5% ортоклаза, 51% плагиоклазов, 34% пироксенов, 1% оливина и 9% магнетита (Лисицына, 1973). Таким образом, в данном случае соотношение скоростей принималось равным 1 : 11, 5 : 7, 6 : 0, 2 : 2. Минеральная зональность профиля выветривания основных пород в принципе мало чем отличается от последовательности фазовых преобразований пород кислого состава (рис. 17). Здесь выделяются следующие аутигенные парагенезисы: гиббсит | каолинит + гетит | монтмориллонит | монтмориллонит + хлорит | монтмориллонит + хлорит + | кальцит|. Как видим, некоторые различия гипергенных профилей на кислых и основных породах проявляются только в нижних горизонтах, где на гранитах формируется монтмориллонитовая зона с кальцитом и аморфным кремнеземом, тогда как базальты дают монтмориллонит-хлорит-кальцитовый парагенезис.

При повышении парциального давления углекислоты в системе до $10^{-1,5}$ атм в верхней зоне появляется гетит, который образуется одновременно с гидроокисью алюминия и продолжает формироваться в последующую стадию протекания реакции гидролиза совместно с каолинитом (рис. 17,б). Нельзя не заметить, что увеличение концентрации углекислоты в системе несколько сужает интервал степени протекания реакции изменения базальта, где устойчиво существует гиббсит, поскольку последний в этих условиях появляется немного позднее, когда ξ достигает величины $10^{-7,5}$. Это накладывает довольно жесткие ограничения на равновесные по отношению к гиббситу пределы колебания концентраций алюминия и кремния в растворе. Так, например, в условиях низкого парциального давления CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$) гиббсит устойчив при изменении концентрации алюминия от 10^{-7} до $10^{-8,3}$ моль/л и кремния от $10^{-4,9}$ до $10^{-6,6}$ моль/л, тогда как 100-кратное увеличение содержания углекислого газа лимитирует концентрацию первого в пределах $10^{-6,5} - 10^{-6,8}$ моль/л, а второго — $10^{-4,9} - 10^{-6,2}$. Тем не менее максимально возможное количество образующегося гиббсита в обоих случаях остается постоянным и составляет 0,00039 г/кг H_2O . В то же время предельные весовые содержания гетита и каолинита с повышением парциального давления углекислого газа заметно возрастают (от 0,005 г/кг H_2O до 0,011 г/кг H_2O для гетита и от 0,026 г/кг H_2O до 0,078 г/кг H_2O для каолинита).

Любопытно отметить, что примерно такое же количество перечисленных минералов образуется и при выветривании гранитов, т. е. в данном случае различия в составе пород существенно не сказываются не только на характере фазовых преобразований, но и на массах аутигенных фаз. Сходство минерального состава зон на кислых и основных породах, по-видимому, определяется, во-первых, близким количественным содержа-

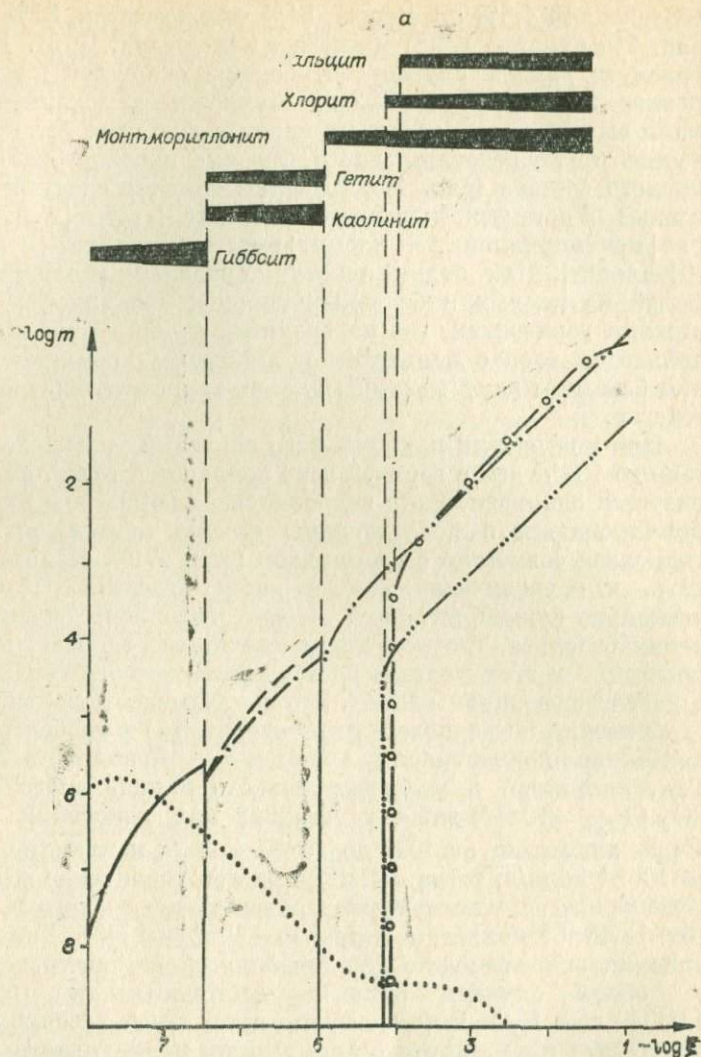
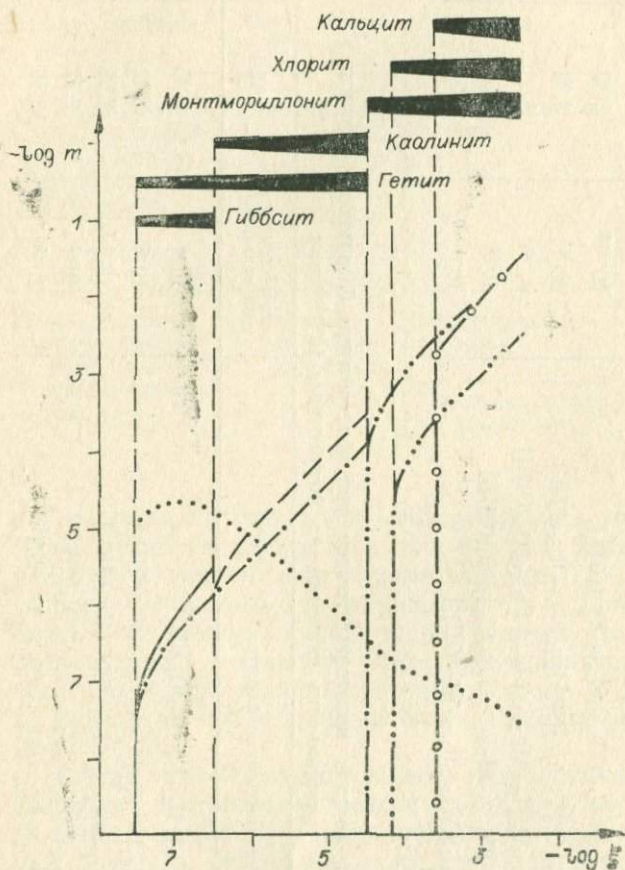


Рис. 17. Количества и последовательность формирования открытой по отношению к CO_2 в стандартных условиях при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ атм (б).
Условные обозначения

нием полевых шпатов в гранитах и базальтах и, во-вторых, почти одинаковым кислотно-щелочным режимом сравниваемых профилей выветривания. На диаграммах (см. рис. 17) хорошо видно, что соответственные переходы от одной зоны к другой происходят как на гранитах, так и на базальтах примерно при одних и тех же значениях рН с разницей не более 0,5 единицы



вторичных минералов при выветривании базальтов в системе,
 $t = 25^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{3.5} \text{ атм}$ (а) и

см. на рис. 14.

в щелочную сторону у базальтов. Однако сам процесс минерального новообразования при выветривании базальтов начинается несколько раньше, при более низкой степени протекания реакции, т. е. практически сразу же после попадания атмосферной воды на поверхность породы. Таким образом, базальты менее устойчивы к гипергенным воздействиям, чем граниты.

Изменение состава монтмориллонитов при выветривании базальтов в условиях парциального давления углекислого газа $10^{-3,5}$ атм

Кристаллохимическая формула	Степень протекания реакции	pH	Eh
$K_{0,072}[(Ca_{0,009}Mg_{0,14}Fe_{0,001}^{2+}Fe_{0,525}^{3+}Al_{1,374})(Al_{0,254}Si_{3,746})O_{10}(OH)_2]$	$10^{-4,5}$	8,36	0,00165
$K_{0,067}Na_{0,001}[(Ca_{0,069}Mg_{0,342}Fe_{0,001}^{2+}Fe_{0,567}^{3+}Al_{1,187})(Al_{0,221}Si_{3,779})O_{10}(OH)_2]$	10^{-4}	8,38	0,0017
$K_{0,084}Na_{0,001}[(Ca_{0,253}Mg_{0,409}Fe_{0,001}^{2+}Fe_{0,269}^{3+}Al_{1,192})(Al_{0,208}Si_{3,792})O_{10}(OH)_2]$	10^{-3}	8,64	0,002
$K_{0,086}Na_{0,007}[(Ca_{0,06}Mg_{0,413}Fe_{0,005}^{2+}Fe_{0,534}^{3+}Al_{1,198})(Al_{0,222}Si_{3,778})O_{10}(OH)_2]$	10^{-2}	9,36	0,0038
$K_{0,085}[(Ca_{0,054}Mg_{0,417}Fe_{0,534}^{3+}Al_{1,181})(Al_{0,215}Si_{3,785})O_{10}(OH)_2]$	10^{-1}	9,85	0,0058

Изменение состава монтмориллонитов при выветривании базальтов в условиях парциального давления углекислого газа $10^{-1,5}$ атм

Кристаллохимическая формула	Степень протекания реакции	pH	Eh
$K_{0,041}[(Mg_{0,006}Fe_{0,001}^{2+}Fe_{0,600}^{3+}Ca_{0,100})(Al_{1,615}Si_{3,674})O_{10}(OH)_2]$	10^{-4}	6,88	0,0024
$K_{0,041}Na_{0,001}[(Mg_{0,182}Ca_{0,071}Fe_{0,001}^{2+}Fe_{0,515}^{3+})(Al_{1,600}Si_{3,770})O_{10}(OH)_2]$	10^{-3}	7,32	0,0033
$K_{0,083}Na_{0,004}[(Mg_{0,283}Ca_{0,071}Fe_{0,002}^{2+}Fe_{0,464}^{3+})(Al_{1,590}Si_{3,755})O_{10}(OH)_2]$	$10^{-2,5}$	7,64	0,0041
$K_{0,083}Na_{0,006}[(Mg_{0,539}Ca_{0,070}Fe_{0,002}^{2+}Fe_{0,295}^{3+})(Al_{1,587}Si_{3,750})O_{10}(OH)_2]$	10^{-2}	7,77	0,0044
$K_{0,083}Na_{0,018}[(Mg_{0,644}Ca_{0,064}Fe_{0,001}^{2+}Fe_{0,227}^{3+})(Al_{1,589}Si_{3,758})O_{10}(OH)_2]$	10^{-1}	8,36	0,0058

Полные профили выветривания на базальтах

По данным А. П. Никитиной и др. (1971)	По данным И. И. Гиназбурга и др. (1962), Бразилия	Модель, $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм	Модель, $P_{CO_2} = 10^{-1,5}$ атм
Охристо-гипбситовая	Железисто-гипбситовая	Гипбситовая	Гетит-гипбситовая
Охристо-гипбситовая с каолинитом, охристо-каолинитовая с гипбситом	Каолинитовая	Гетит-каолинитовая	Гетит-каолинитовая
Охристо-каолинитовая			
Гидрослюдисто-гидрохлоритовая (иногда с монтмориллонитом)	Гидрослюдисто-гидрохлоритовая	Монтмориллонитовая	Монтмориллонит-хлоритовая
		Монтмориллонит-хлоритовая	

Несмотря на очевидную конвергентность гипергенных профилей гранитов и базальтов, они все же обладают присущими каждому из них специфическими чертами. Так, например, если говорить о составе монтмориллонитов из кор выветривания кислых и основных пород, то на гранитах это более калиевые разновидности, вероятнее всего представляющие собой смешанослойную монтмориллонит-гидрослюдистую фазу, тогда как на базальтах это несколько более железистые разновидности (табл. 8, 9).

Состав водной фазы в процессе гидrolитического изменения базальтов претерпевает резкие изменения на границах минеральных зон (рис. 18), полностью подчиняясь одному из основных свойств изотермического метасоматоза (Коржинский, 1969). Наиболее отчетливо это проявляется для концентраций алюминия и железа на границе гипбситовой и гетит-каолинитовой зон, калия и кремния при переходе от гетит-каолинитового к монтмориллонитовому парегенезису и, наконец, для кальция и магния в момент появления хлорита.

При сравнении минерального состава смоделированных и естественных профилей выветривания базальтов обнаруживается много общего (табл. 10). В особенности хорошо совпадают модель зональной коры выветривания, полученная в условиях повышенного парциального давления углекислого газа, и обобщенный полный гидрохлорит-каолинит-гипбситовый профиль А. П. Никитиной с соавторами (1971). Некоторые непринци-

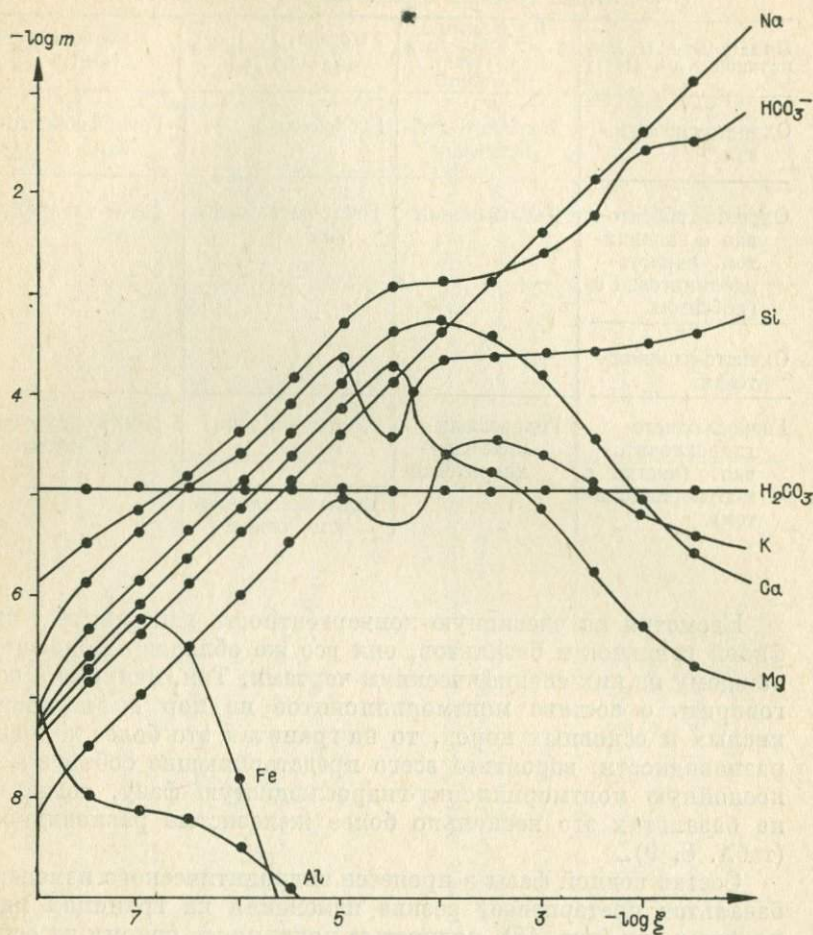
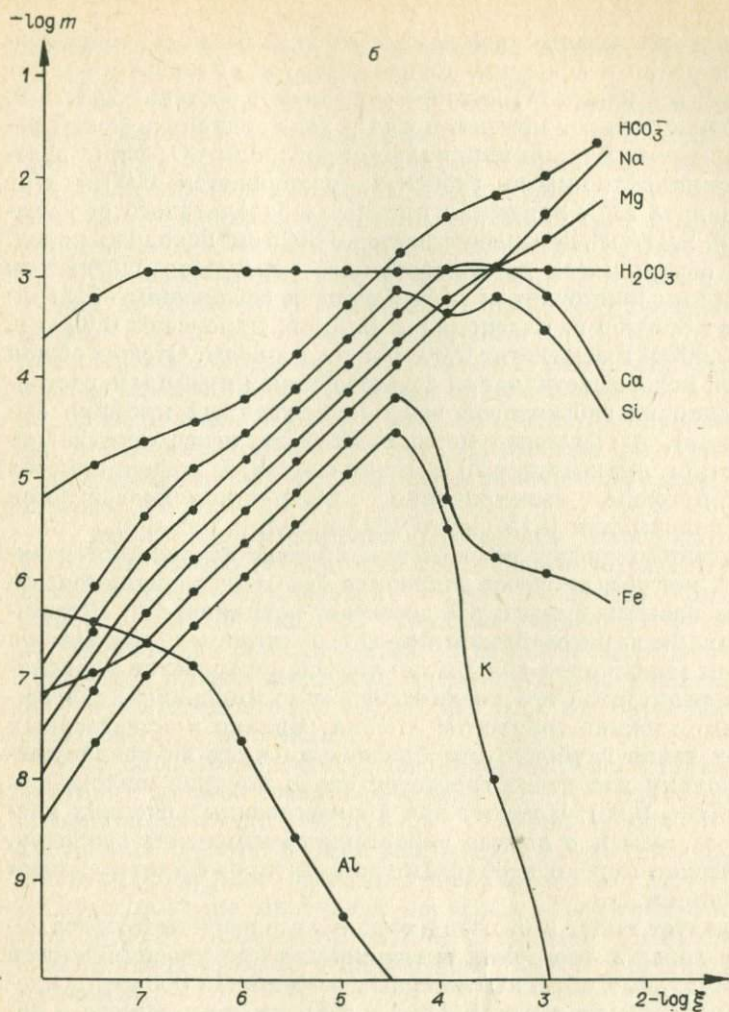


Рис. 18. Изменение суммарных концентраций элементов и CO_2 в при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм (а)

пиальные их отличия можно объяснить тем, что модель отстраивалась на основе конкретного состава базальтов, тогда как в работе А. П. Никитиной и др. (1971) обобщены многочисленные данные по выветриванию основных пород.

Необходимо кратко рассмотреть количественную сторону процесса преобразования основных пород, в первую очередь сделав приблизительный расчет максимально возможных масс гиббсита в коре выветривания базальтов. Выше отмечалось, что в предельном случае из 1 л фильтрата, взаимодействующе-



водном растворе в процессе выветривания базальтов
и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ атм (б).

го с базальтами, кристаллизуется 0,00039 г тригидроокиси алюминия. Таким образом, при ежегодном прохождении 1 л воды через 1 см^2 поверхности в течение года может образоваться до $3,9 \text{ т/км}^2$ гиббсита, что несколько больше по сравнению с гранитами. В пересчете на объем для 1 л воды это составит около $0,00016 \text{ см}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /год, т. е. за 1 млн. лет гиббситовый пласт достигнет 1,6 м, конечно, при условии, что минералы свободного глинозема не будут смыты поверхностными процессами, а останутся на месте.

Исходя из количественных соотношений породообразующих минералов в исходной породе, нетрудно подсчитать молекулярный вес базальта, который, очевидно, составит 248,75 г. Следовательно, в тот момент, когда в ходе гидrolитической реакции при атмосферном парциальном давлении CO_2 формируется максимальная масса гиббсита, разрушается 0,0074 г/кг H_2O базальта или, принимая плотность базальтового субстрата равной 2,9 г/см³, перерабатывается 0,0026 см³ исходных пород. Причем общая масса преобразованной породы по слагающим минеральным компонентам распределится следующим образом: калишпат 0,00009 г, плагиоклазы 0,001 г, пироксены 0,0005 г, оливин 0,00001 г и магнетит 0,00014 г на 1 л воды. Отсюда общая мощность коры выветривания с сокращенным профилем, состоящим только из гиббситовой зоны (сокращенный профиль выветривания), и горизонта механической дезинтеграции за период в 1 млн. лет составит 26 м. В том случае, если формируется полный профиль выветривания, деструкции подвергается 0,433 г породы или 0,15 см³/кг H_2O в год.

Полученные цифры относятся к степени протекания реакции 10^{-4} , когда в процессе гидролиза базальта появляются все новообразованные фазы и pH достигает величины 8,5. В принципе реакция взаимодействия пород и аутигенных минералов с раствором может идти дальше, до полной переработки первоначальных реактантов и с увеличением масс минералов, слагающих самые нижние горизонты элювия. Однако в естественных условиях такие глубокие преобразования вряд ли реализуются, поскольку для этого требуется очень высокая щелочность среды (pH = 9,85). Поэтому при количественных оценках массопереноса, как и в случае гипергенного изменения гранитов, теоретические модели необходимо корректировать природными наблюдениями.

Не следует также забывать о том, что все расчеты баланса вещества в корах и продуктах выветривания производились нами для оптимальных норм атмосферных осадков (15 000 мм) и идеальных условий дренажа (1 л/см² в год), поэтому данные о количестве разрушаемого и образующегося материала могут оказаться завышенными. Тем не менее на их основе легко сделать пересчет на климатические режимы с меньшими значениями плювиометрических параметров.

Развитие сокращенных и полных профилей выветривания на базальтах сопровождается неодинаковым выносом вещества. Так, при формировании гипергенного профиля с одной гиббситовой зоной разрушается 0,0074 г/кг H_2O первичной породы. В то же время новообразованная фаза составляет только 0,00039 г/кг H_2O . Таким образом, вынос составляет 0,007 г/кг H_2O , или 94,5%, что еще раз подтверждает ранее высказанное положение о кристаллизации гиббсита на ранних стадиях гидrolитического процесса, когда фильтрующиеся воды резко не-

досыщены в отношении большинства компонентов исходных пород и легко переводят их в раствор.

Напротив, формирование полного профиля выветривания резко уменьшает миграцию вещества из элювиальной системы в целом, хотя объем преобразованного первичного базальта здесь больше почти на два порядка. Деструкция 0,433 г базальта дает 0,00039 г гиббсита, 0,026 г каолинита, 0,005 г гетита, 0,005 г хлорита и 0,387 г монтмориллонита, т. е. в общей сложности 0,417 г новообразованных минералов на 1 л фильтрата. Как видим, по сравнению с массой разрушаемой породы вынос в данном случае ничтожен и составляет всего 0,0016 г/кг H_2O (около 0,4%). Практически происходит перераспределение вещества без заметного изменения валового химического состава с унаследованием основных масс компонентов первичной породы, что весьма типично для так называемых новоминеральных трансформационных метасоматитов по классификации Г. Л. Поселова (1973).

С увеличением парциального давления углекислого газа до $10^{-1,5}$ атм вместо гиббситовой зоны формируется гетит-гиббситовая (охристо-гиббситовая) с максимальным содержанием гетита — 0,00014 г/кг H_2O . Так как количество разрушаемой породы остается прежним (0,0074 г/кг H_2O), вынос за счет осаждающегося железа несколько сокращается, но в целом масштабы его все еще велики и составляют 92% от общей массы перерабатываемого материала.

При образовании многозонального полного профиля выветривания процесс взаимодействия вода — породы достигает степени протекания реакции $10^{-3,5}$. Здесь начинают кристаллизоваться первые порции кальцита (см. рис. 17, а) и масса деструктированного базальта оценивается в 1,756 г/кг H_2O , распределяясь по минералам исходных пород следующим образом: 0,089 г калиевого полевого шпата, 0,614 г анортита, 0,369 г альбита, 0,525 г пироксенов, 0,011 г оливина и 0,148 г магнетита.

Преобразованная остаточная фаза выветривания полного профиля, в свою очередь, содержит следующие количества новообразованных минералов: 0,00039 г гиббсита, 0,011 г гетита, 0,078 г каолинита, 0,1288 г хлорита и 1,323 г монтмориллонита, т. е. в сумме продукты переработки базальта в условиях повышенного режима парциального давления углекислоты составляют 1,541 г/кг H_2O , или примерно 88% от веса разрушенной первичной породы.

ВЫВЕТРИВАНИЕ ДУНИТОВ

При теоретическом моделировании процесса выветривания в качестве представителя ультраосновных пород был выбран дунит, близкий по составу к гипербазитам п-ова Колум, близ Конакри (Гвинейская Республика), содержащий 70% антиго-

рита, 25% оливина, 3% магнетита, 1% биотита и около 1% основного плагиоклаза.

Численная минимизация функции свободной энергии мультисистемы ультраосновные породы — вода при режиме парциального давления углекислого газа $10^{-3,5}$ приводит к минеральной зональности со следующими минеральными парагенезисами: |гетит + каолинит| монтмориллонит| монтмориллонит + хлорит + кальцит| монтмориллонит + хлорит + кальцит + серпентин| (рис. 19). Как видим, верхняя зона со свободным глиноземом в данном случае отсутствует, а ее место (имеется в виду интервал степени протекания реакции) занимает каолинит-гетитовая ассоциация. При этом количественные соотношения между этими минералами диаметрально противоположны тем, какие наблюдаются при выветривании кислых и основных пород.

Что касается состава монтмориллонитов, формирующихся в процессе гидролиза гипербазитов, то в целом он сравнительно изменяется мало. На первых стадиях образования (степень протекания реакции 10^{-6}) они представлены приблизительно равными пропорциями нонтронита (56%) и стивенсита (44%), тогда как при более глубоком развитии процесса преобразования исходных пород начинает доминировать триоктаэдрическая магниевая разновидность $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Из хлоритов на всех этапах гидролитического разложения дунитов преобладает амезит, появляющийся при $\xi = 10^{-5}$.

Эволюция филтраты при разложении ультрабазитов характеризуется рядом специфических особенностей (рис. 20). Здесь в самом начале гидролитического процесса устанавливается довольно высокая концентрация кремния в растворе (10^{-5} моль/л при $\xi = 10^{-8}$), достигающая максимума в момент появления монтмориллонитов ($10^{-3,28}$ моль/л при $\xi = 10^{-6,5}$) и затем по мере увеличения общей массы слоистых силикатов снижающаяся до уровня $10^{-5,6}$ моль/л (появление хлоритов), который в дальнейшем остается стабильным.

Повышенные концентрации кремния, с одной стороны, подавляют формирование минералов свободного глинозема, а с другой — способствуют более быстрой генерации монтмориллонитов и хлоритов, хотя содержание алюминия в начале реакции здесь даже выше, чем в растворах, просачивающихся через граниты и базальты. Несколько необычно изменение кислотно-щелочного режима при формировании гипергенного профиля на гипербазитах.

Если выветривание кислых и основных пород во всех случаях приводило к неуклонному повышению величины рН от верхних зон к нижним, то в элювии дунитов наблюдаются два минимума кислотно-щелочного показателя.

Один из них совпадает с кристаллизацией кальцита (рН = 8,6; $\xi = 10^{-5}$), а другой — с моментом полной переработки

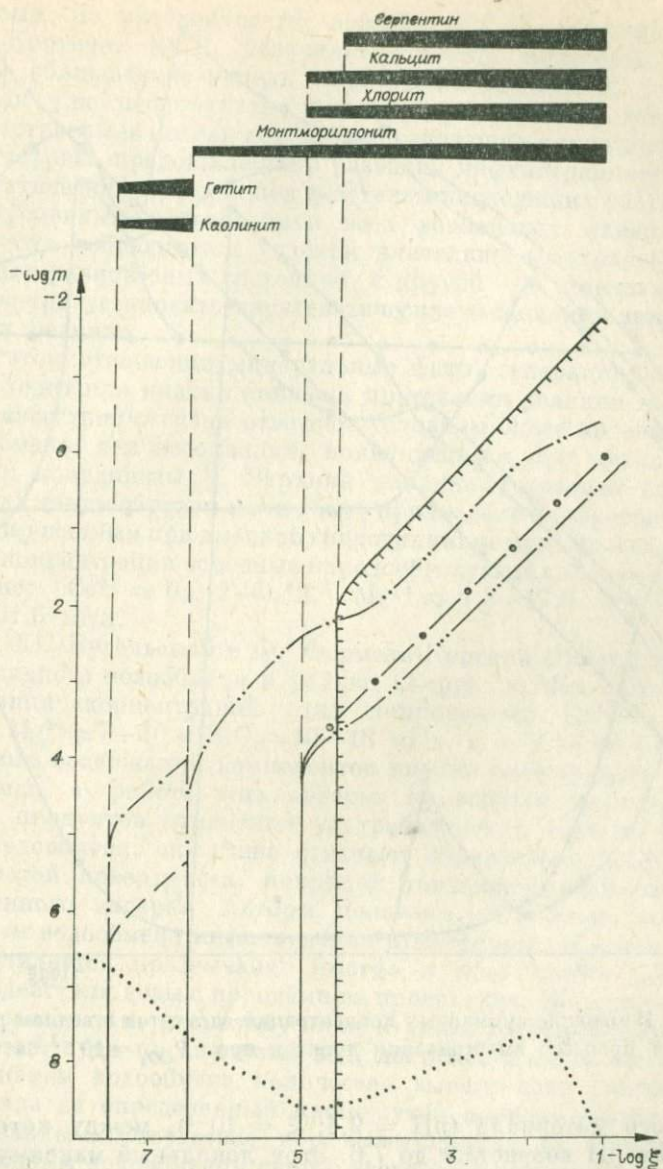


Рис. 19. Количества и последовательность формирования вторичных минералов при выветривании дунитов в системе, открытой по отношению к CO_2 в стандартных условиях при $t=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}}=1$ атм, $P_{\text{CO}_2}=10^{-3,5}$ атм.

Условные обозначения см. на рис. 14.

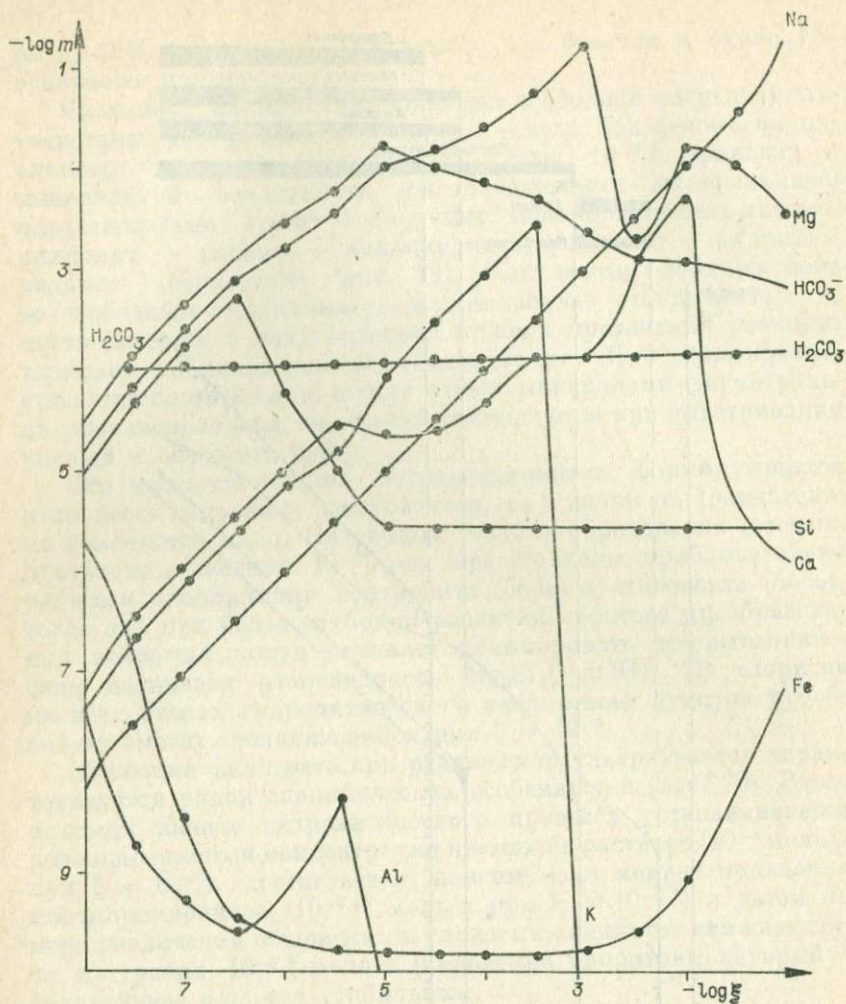


Рис. 20. Изменение суммарных концентраций элементов в водном растворе в процессе выветривания дунитов при $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм.

исходного материала ($pH = 9,4$; $\xi = 10^{-1}$), между которыми величина pH возрастает до 7,6. Этот локальный максимум pH совпадает с началом резкого понижения концентрации в растворе щелочных земель (магния и кальция), идущих на постройку кристаллических решеток монтмориллонитов, хлоритов и кальцита.

Сравнение содержаний основных породообразующих элементов из разных зон профиля выветривания дунитов с анализами вод из гипербазитов Кубы, отобранных в районах с неоди-

наковым по интенсивности водообменом (Бугельский, Формель-Кортина, 1973), позволяет отметить некоторые общие черты, сближающие модель с природным процессом.

Как уже неоднократно подчеркивалось выше, теоретически отстроенные модели гипергенной эволюции пород дают, с одной стороны, представление о развитии инфильтрационных метасоматических колонок под действием нисходящих растворов с одновременным образованием всех возможных минеральных зон, если соблюдаются условия длительного сохранения частичных равновесных состояний, с другой — с помощью моделей можно установить парагенетические ассоциации для любой стадии реакции.

В этом отношении минеральные фазы, генерация которых происходит при низких степенях протекания реакции гидролиза, в известной степени отвечают условиям более интенсивного водообмена, чем ассоциации, появляющиеся при низких значениях координаты ξ . Верхняя каолинит-гетитовая зона на дунитах, таким образом, может быть причислена к образованиям, сформированным при высокой гидродинамике промывающих вод. Здесь концентрации основных породообразующих элементов следующие: $\text{Ca}^{2+} \approx 0,012-0,12$, $\text{Mg}^{2+} \approx 1,8-17,9$ и $\text{SiO}_2 \approx 3-31,6$ мг/л.

Ю. Ю. Бугельский и Ф. Формель-Кортина (1973) для зоны интенсивного водообмена в районе Сьерра де Моа дают такие колебания концентраций этих компонентов: $\text{Ca}^{2+} \approx 0,4-2,0$, $\text{Mg}^{2+} \approx 7-10$ и $\text{SiO}_2 \approx 10-18$ мг/л, т. е. в обоих случаях величины содержаний компонентов вполне сопоставимы. К сожалению, в работе этих авторов приводится минеральный состав продуктов изменения ультрабазитов в зоне интенсивного водообмена, они лишь отмечают образование изъеденной раковистой поверхности, покрытой тончайшей пленкой типа «пустынного загара». Авторы полагают, что из-за высокой скорости водообмена инфильтрация атмосферных осадков здесь осуществляется чрезвычайно быстро и практически реакции взаимодействия воды с породами не происходит. На наш взгляд, это не совсем так, поскольку концентрации породообразующих элементов, судя по анализам вод, достаточно ощутимы и при интенсивном водообмене количество вынесенного растворами материала за определенный промежуток времени может быть значительным. Отсутствие кор выветривания на участках с интенсивным водообменом скорее всего объясняется их геоморфологическим положением (наиболее возвышенные участки и расчлененный рельеф), не способствующим закреплению рыхлых продуктов.

Состав растворов в гидродинамической зоне среднеинтенсивного водообмена, которую можно параллелизовать с монтмориллонит-хлоритовым горизонтом модели выветривания дунитов, также близок к рассчитанным концентрациям этой ста-

дии гидролитического процесса. Например, содержание кальция в природных водах колеблется от 0 до 14, магния от 24 до 66 и кремния от 48 до 130 мг/л, тогда как концентрации этих элементов в теоретическом растворе соответственно составляют 0,3—1,2; 39—86 и 1—3 мг/л. Как видим, порядки величин, за исключением кремнезема, вполне сопоставимы. Различие в содержании кремния, вероятно, объясняется тем, что при построении моделей трудно оценить кинетический эффект гидролитического процесса. Поэтому избыточные количества кремния, поступающего в раствор из исходных пород, здесь сразу реализуются для формирования вторичных алюмосиликатов. В природе этот процесс несколько затягивается и кремний продолжает находиться в растворенном состоянии.

Увеличение парциального давления углекислого газа в системе выветривания в 100 раз в принципе не меняет минеральной зональности в коре выветривания дунитов. Только в самых нижних горизонтах профиля выветривания вместе с кальцитом начинает формироваться сидерит.

Следует рассмотреть некоторые количественные соотношения между новообразованными фазами и массой деструктируемого исходного материала.

Выше отмечалось, что инконгруэнтный гидролиз дунитов приводит прежде всего к генерации каолинит-гетитовой ассоциации, причем максимальные количества этих минералов формируются при степени протекания реакции $10^{-6,5}$. Разрушение 0,08 г породы на 1 кг H_2O дает $9,9 \cdot 10^{-3}$ г гетита и $1,2 \cdot 10^{-3}$ г каолинита. Таким образом, общий вынос вещества при образовании данного парагенезиса составляет $6,9 \cdot 10^{-3}$ г/кг H_2O , или 86% от веса переработанных ультрабазитов. Относительные количества породообразующих минеральных фаз, деструктируемых в процессе возникновения каолинит-гетитовой зоны, оцениваются следующими цифрами: альбит — $8,4 \cdot 10^{-5}$ г, анортит — $9,8 \cdot 10^{-4}$ г, оливин — $1,38 \cdot 10^{-2}$, антигорит — $6,2 \cdot 10^{-2}$ г, магнетит — $2,2 \cdot 10^{-3}$ г и биотит — $1,43 \cdot 10^{-3}$ г/кг H_2O . По сравнению с кислыми и основными породами дуниты разрушаются значительно интенсивнее, так как переработанная масса ультрабазитов уже на ранних стадиях развития реакции ($\xi = 10^{-6,5}$) превосходит количество деструктированных гранитов в 50, а базальтов в 10 раз.

При формировании полного профиля выветривания ($\xi = 10^{-4,5}$) образуется 2,47 г/кг H_2O монтмориллонита, 3,77 г серпентина, $2,9 \cdot 10^{-2}$ г кальцита и $1,32 \cdot 10^{-1}$ г хлорита, причем общее количество дунита, подвергнувшегося деструкции, достигает 8,05 г/кг H_2O . Эта масса складывается из $8,4 \cdot 10^{-3}$ г альбита, $8,9 \cdot 10^{-2}$ г анортита, 1,38 г оливина, 6,2 г антигорита, $2,2 \cdot 10^{-1}$ г магнетита и $1,47 \cdot 10^{-1}$ г биотита. Таким образом, вынос в этом случае составляет 1,64 г/кг H_2O или около 20% от переработанного материала. Насколько совпадают теоретический и природ-

Полные профили выветривания на ультрабазах

По А. Н. Никитиной и др. (1971)	По Б. Балкай, Д. Бардоши (1974), дуниты Гвинеи	Модель, $P_{CO_2}=10^{-3,5}$ атм
Охра с глинистыми минералами и гиббситом	Гиббсит-каолинит-гетитовая	Каолинит-гетитовая
Нонтронитовая	Метагаллуазит-гетитовая с нонтронитом	Монтмориллонит-хлоритовая
Керолитовая	Монтмориллонит-серпентинитовая	Монтмориллонит-хлорит-серпентинитовая

ный профили выветривания на ультраосновных породах, можно судить по данным, приведенным в табл. 11.

Как видим, теоретический профиль наиболее близок к латеритному разрезу скв. 2, расположенному близ г. Конакри на п-ове Колум и развитому по дунитам. Это тем более интересно, что в качестве исходных пород при моделировании мы брали состав именно гвинейских дунитов. Б. Балкай и Д. Бардоши (1974) в верхней зоне латеритного профиля зафиксировали гиббсит (до 15%), тогда как в процессе моделирования в условиях парциального давления углекислого газа, равновесного с атмосферным, он не генерировался. Однако при повышении давления CO_2 в 100 раз на самых ранних стадиях гидролиза образуются небольшие количества гиббсита. Следует также отметить, что зоны в латеритном разрезе Mototo выделялись нами по таблице количественного минерального состава, приведенной в работе Б. Балкай и Д. Бардоши (1974), куда, возможно, не вошли малые содержания некоторых минералов, о которых авторы упоминают в тексте, например триоктаэдрический хлорит, sudoит или соответствующие смешанослойные минералы.

ВЫВЕТРИВАНИЕ КИМБЕРЛИТОВ

Сложны взаимоотношения вторичных минералов в профиле выветривания ультраосновных пород с повышенной щелочностью, к которым, в частности, принадлежат кимберлиты. В качестве исходной породы при отстройке модели гипергенеза был взят кимберлит из Сьерра Леоне следующего состава: оливина — 35%, флогопита — 18%, серпентина — 20%, кальцита — 15%, магнезита — 5% и магнетита — 7% (Fairbairn, Robertson, 1966).

Результаты расчетов для двух режимов парциального давления углекислого газа ($10^{-3,5}$ и $10^{-1,5}$ атм) демонстрируются со-

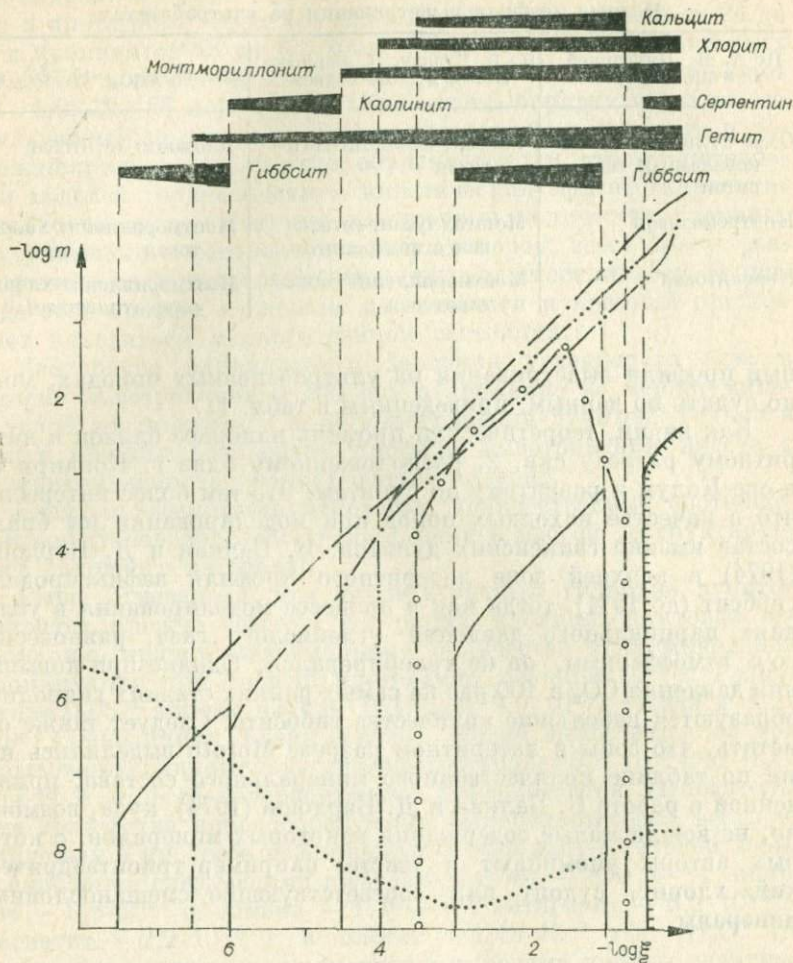
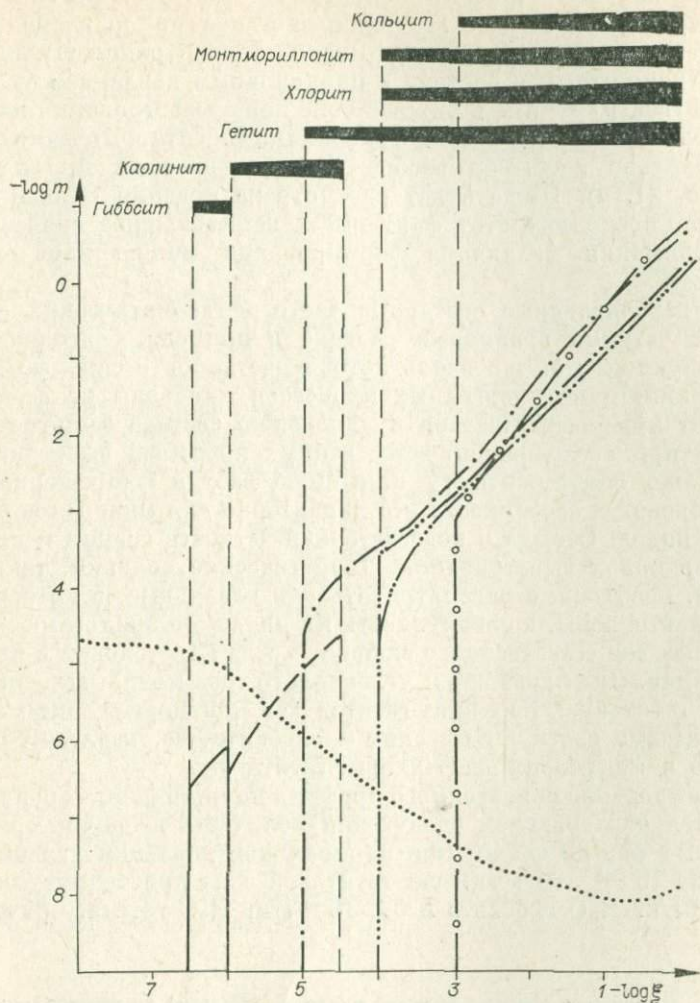


Рис. 21. Количества и последовательность формирования открытой по отношению к CO_2 в стандартных условиях при $t = 25^\circ C$, Условные обозначения

ответственно на рис. 21, где хорошо прослеживается последовательность минералообразования в процессе гидролиза кимберлитов. В первом случае формируется колонка: гиббсит|гиббсит + гетит|каолинит + гетит|монтмориллонит + гетит|монтмориллонит + хлорит + гетит|монтмориллонит + хлорит + гетит + кальцит + гиббсит|монтмориллонит + хлорит + сер-



вторичных минералов при выветривании кимберлитов в системе.
 $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ атм}$ (а) и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5} \text{ атм}$ (б).
 см. на рис. 14.

пентин]; во втором: гиббсит|каолинит|каолинит+гетит|монтмориллонит + хлорит + гетит|монтмориллонит + хлорит + гетит + кальцит].

Различия между этими двумя метасоматическими колонками проявляются в основном в тыловой (верхней) зоне. Более высокое парциальное давление углекислого газа приводит к ос-

ветлению верхних горизонтов элювия за счет того, что гетит в этом случае появляется несколько позднее по сравнению с профилем, сформированным при низкой концентрации углекислоты. Кроме этого, в системе с парциальным давлением углекислого газа $10^{-3,5}$ атм в нижней зоне коры выветривания кимберлитов наблюдается вторая генерация гиббсита, что само по себе довольно необычно вообще для гипергенных профилей (см. рис. 21, а). Ниже будет рассмотрена поздняя генерация гиббсита, поскольку этот факт имеет немаловажное значение для понимания механизма формирования минеральной зональности.

Все перечисленные составные части метасоматических колонок с четкими границами раздела в природе, безусловно, не образуются. Обычно вдоль потока растворов в силу замедленной кинетики гипергенных процессов минералы не всегда успевают приспособляться к изменению состава фильтрата, поэтому при исследовании естественных профилей выветривания можно обнаружить ту или иную фазу в «запрещенной» для нее зоне. В особенности это характерно для минералов исходных пород. Отсюда и недостаточная четкость границ между зонами в корях выветривания. Теоретические колонки, таким образом, необходимо рассматривать как идеальные, в которых не отдельные зоны, а совокупность их являются аналогами минеральных зон естественного элювия. Тогда для условий с низким парциальным давлением углекислого газа можно выделить гиббсит-гетитовую, каолинит-гетитовую и монтмориллонит-хлорит-гетитовую зоны, а с высоким — гиббситовую, каолинит-гетитовую и монтмориллонит-хлорит-гетитовую.

Формирование гипергенного профиля на кимберлитах сопровождается образованием следующих количеств вторичных минеральных фаз по зонам: при парциальном давлении углекислого газа $10^{-3,5}$ атм в гиббсит-гетитовой зоне кристаллизуется $1,4 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O гиббсита и $5,3 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O гетита, причем

Изменение состава водного раствора (моль/л) по минеральным

Зона	K	Na	Ca
Гиббсит-гетитовая, рН= =6,4—6,8	$3,2 \cdot 10^{-10} - 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-7} - 1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$
Каолинит-гетитовая, рН= =6,8—8,23	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Монтмориллонит-хлорит- гетитовая, рН=8,23— 8,4	$7,7 \cdot 10^{-10}$	10^{-5}	$6,4 - 10^{-4}$

разрушается $2,4 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O исходной породы. Таким образом, вынос составляет более 97% от веса переработанного материала. В каолинит-гетитовой зоне количество новообразованного каолинита достигает $7,5 \cdot 10^{-3}$ г/кг H_2O , а гетита— $1,6 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O , что составляет немногим более 3% от общей массы измененных пород. Монтмориллонит-хлорит-гетитовая зона отличается значительно большими масштабами образования вторичного монтмориллонита. Здесь формируется 5 г/кг H_2O монтмориллонита, 7,5 г/кг H_2O хлорита, 4,98 г/кг H_2O гетита и $1,2 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O гетита, тем не менее вынос продолжает оставаться высоким и составляет около 93%. Несмотря на генерацию гиббсита в нижней зоне коры выветривания относительно количество его невелико — 0,07%.

Монтмориллониты представлены железомagneйными и магневыми разновидностями, причем первые характерны для верхней части нижней зоны, тогда как вторые тяготеют к низам или середине монтмориллонит-хлорит-гетитовой зоны. Так, при степени протекания реакции 10^{-4} монтмориллониты на 61,5% состоят из молекулы $Mg_3SiO_4O_{10}(OH)_2$ и на 38,5% слагаются $Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$, но уже на последующем шаге ($\xi = 10^{-3,5}$) доля нонтронитовой молекулы снижается до 1% и доминирует магневый гомотип монтмориллонита.

Увеличение парциального давления углекислого газа до $10^{-1,5}$ атм приводит к следующим количественным соотношениям между новообразованными минеральными фазами. В гиббситовой зоне резко по сравнению с предыдущей моделью сокращается масса кристаллизующейся тригидроокиси алюминия, количество которой составляет около $3,2 \cdot 10^{-5}$ г/кг H_2O . Аналогичная картина наблюдается и в каолинит-гетитовой зоне, где максимальное количество каолинита достигает $9,1 \cdot 10^{-6}$ г/кг H_2O , а гетита— $2,9 \cdot 10^{-5}$ г/кг H_2O . Как видим, вынос вещества из коры выветривания заметно увеличивается. То же самое можно сказать и о нижней зоне гипергенного про-

Т а б л и ц а 12

зонам при выветривании кимберлитов ($P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм)

Mg	Fe	Al	Si
$4,7 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-7} - 5,2 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-9} - 5,8 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$

Изменение состава водного раствора (моль/л) по минеральным

Зона	K	Na	Ca
Гиббситовая, pH=4,8—5,05	$5,7 \cdot 10^{-7} - 1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-10} - 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-7} - 1,9 \cdot 10^{-6}$
Каолинит-гетитовая, pH=5,05—5,89	$1,8 \cdot 10^{-5}$	10^{-8}	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Монтмориллонит-хлорит-гетитовая, pH=5,89—7,3	$1,9 \cdot 10^{-10}$	10^{-6}	$4,2 \cdot 10^{-4}$

филя. Здесь образуется 0,78 г монтмориллонита, 0,75 г хлорита, 0,17 г гетита и 0,15 г/кг H_2O кальцита, т. е. на порядок меньше, чем при моделировании в условиях $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм. Состав монтмориллонитов в нижней зоне преимущественно железистый (нонтронитовый) и только в самой верхней ее части примешивается 7% иллита ($K_{0,5}Al_{2,5}Si_{3,57}O_{10}(OH)_2$) и 11% кальциевого монтмориллонита ($Ca_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$).

Изменения состава водного раствора по зонам для различных режимов парциального давления углекислого газа приведены в табл. 12 и 13.

Следует отметить, что концентрации элементов в гиббситовом и гиббсит-гетитовом горизонтах коры выветривания, за исключением алюминия и железа, совершенно идентичны, в то время как два последних компонента при более высоком давлении углекислого газа извлекаются из породы в больших количествах — от 10 до 100 раз. Этим объясняется низкое содержание гиббсита и отсутствие гетита в верхней зоне второй модели.

Приблизительно то же самое наблюдается и в каолинит-гетитовой зоне профилей выветривания на кимберлитах, правда, здесь различия в концентрациях элементов более заметны. Как правило, верхний предел концентраций элементов, равновесных по отношению к новообразованным минералам, для условий парциального давления углекислого газа в атмосфере выше примерно в 2 раза. Однако содержание железа и алюминия в растворе по-прежнему остается более высоким для $P_{CO_2} = 10^{-1,5}$ атм. Поэтому увеличение давления углекислого газа в системе вода — порода ведет к отбеливанию верхней части каолинит-гетитовой зоны (см. рис. 21, б), где гидроокись железа появляется ближе к низам горизонта.

В монтмориллонит-хлорит-гетитовой зоне при различных режимах давления углекислого газа поведение элементов несколько усложняется. Высокая концентрация углекислоты в

зонам при выветривании кимберлитов ($P_{CO_2} = 10^{-1,5}$ атм)

Mg	Fe	Al	Si
$4,7 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6} - 5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7} - 5,9 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-5}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$

растворе способствует удалению относительно больших количеств калия, железа и кремния, в то время как в условиях $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм повышается содержание натрия, кальция, магния и алюминия, хотя абсолютные значения молярности щелочей, железа и алюминия ничтожны и они практически отсутствуют в растворе. В то же время концентрация алюминия в нижнем горизонте профиля выветривания при $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм значительно выше по сравнению с другими минеральными зонами, что свидетельствует о его более интенсивной мобилизации в заключительную фазу гидролиза и в известной мере объясняет кристаллизацию гиббсита второй генерации.

ВЫВЕТРИВАНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Профили выветривания щелочных пород в настоящее время остаются, пожалуй, наименее изученными. В многочисленных сводных работах по гипергенезу обычно приводятся одни и те же данные по минералогическому составу хорошо изученного элювия на нефелиновых сиенитах Гвинеи, Арканзаса и фонолитах Бразилии. Для теоретического воспроизведения процесса выветривания щелочных пород и последующего сопоставления полученных моделей с результатами минералогических и геохимических исследований естественных разрезов коры выветривания были выбраны нефелиновые сиениты о. Каса (архипелаг Лос, Гвинея), которые, по М. Бонифа (Bonifas, 1959), характеризуются следующим составом (%): ортоклаза — 41, альбита — 32, нефелина — 10, магнетита — 7, амфиболов и пироксенов — 10. Таким образом, соотношение скоростей гидролиза минералов в приведенном ряду, рассчитанное по отношению к ортоклазу, можно представить соотношением 1 : 0,78 : 0,24 : 0,17 : 0,24.

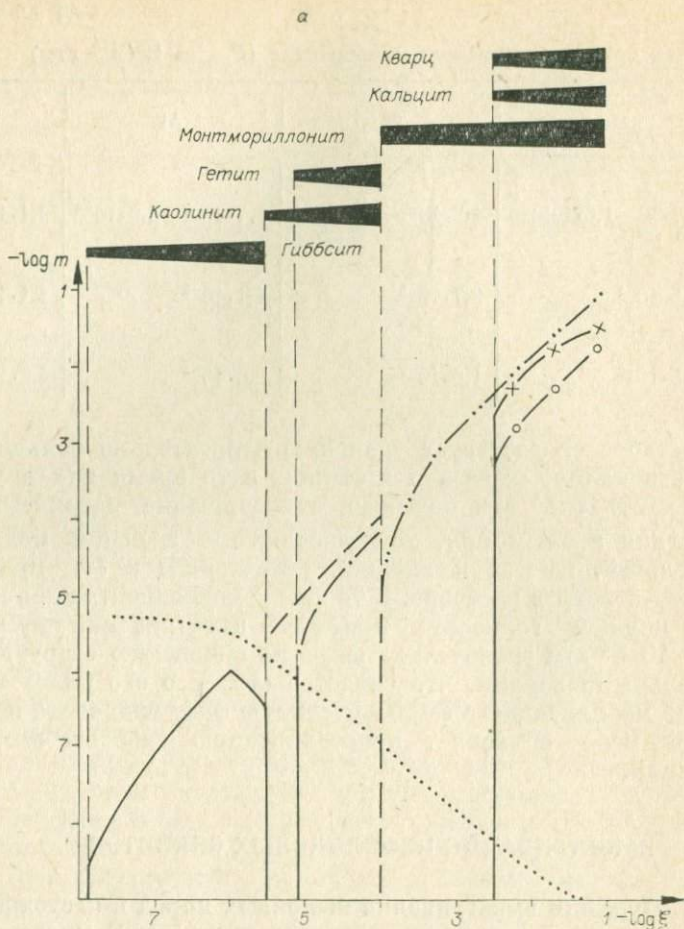
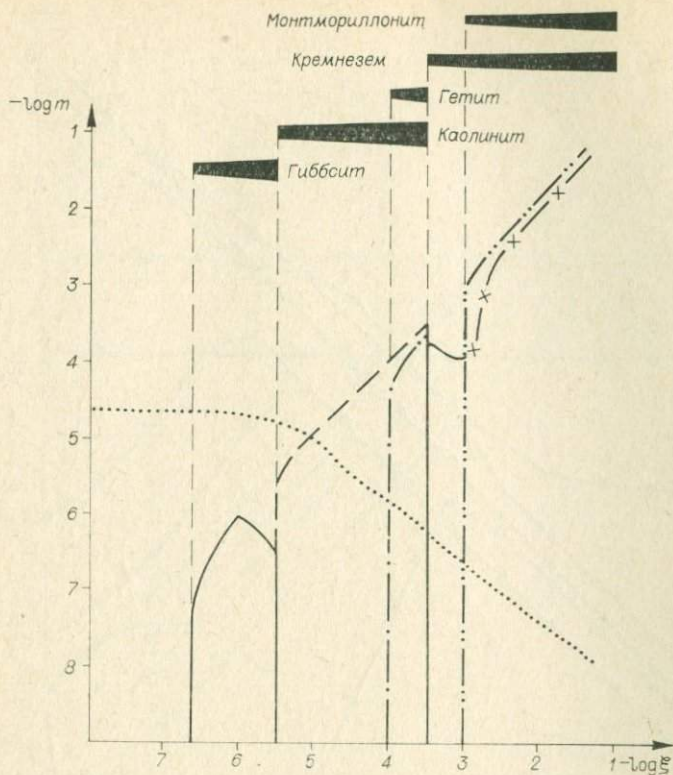


Рис. 22. Количества и последовательность формирования новых сиенитов в системе, открытой по отношению к $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм (а)
Условные обозначения

Результаты вычислений изображены на рис. 22. Выветривание нефелиновых сиенитов при воздействии вод, равновесных с газовой фазой атмосферного воздуха, приводит к метасоматической колонке с минеральным составом: |гиббсит| каолинит| каолинит + гетит |монтмориллонит|монтмориллонит + кальцит + кремнезем|. Реакция щелочных пород с водами, насыщенными углекислотой почв ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$), дает несколько иную последовательность минералообразования, а именно: |гиббсит|каолинит|каолинит + гетит|кремнезем|кремнезем + монтмориллонит|.



вторичных минералов в процессе выветривания нефели-
 CO_2 в стандартных условиях при $t = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1$ атм,
 и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ атм (б).
 см. на рис. 14.

Различия двух рассматриваемых моделей заключаются так-
 же и в том, что на пространственно-временной координате (ξ)
 зона гиббсита при низком парциальном давлении углекислого
 газа значительно шире. То же самое отмечается и для гетита.
 Кроме того, в условиях с повышенным давлением углекислоты
 в системе монтмориллонит появляется значительно позднее —
 на последней стадии гидролитического процесса. Рассмотрен-
 ная последовательность частичных равновесных состояний
 позволяет выделить в полном профиле выветривания нефели-
 новых сиенитов три минеральные зоны (табл. 14).

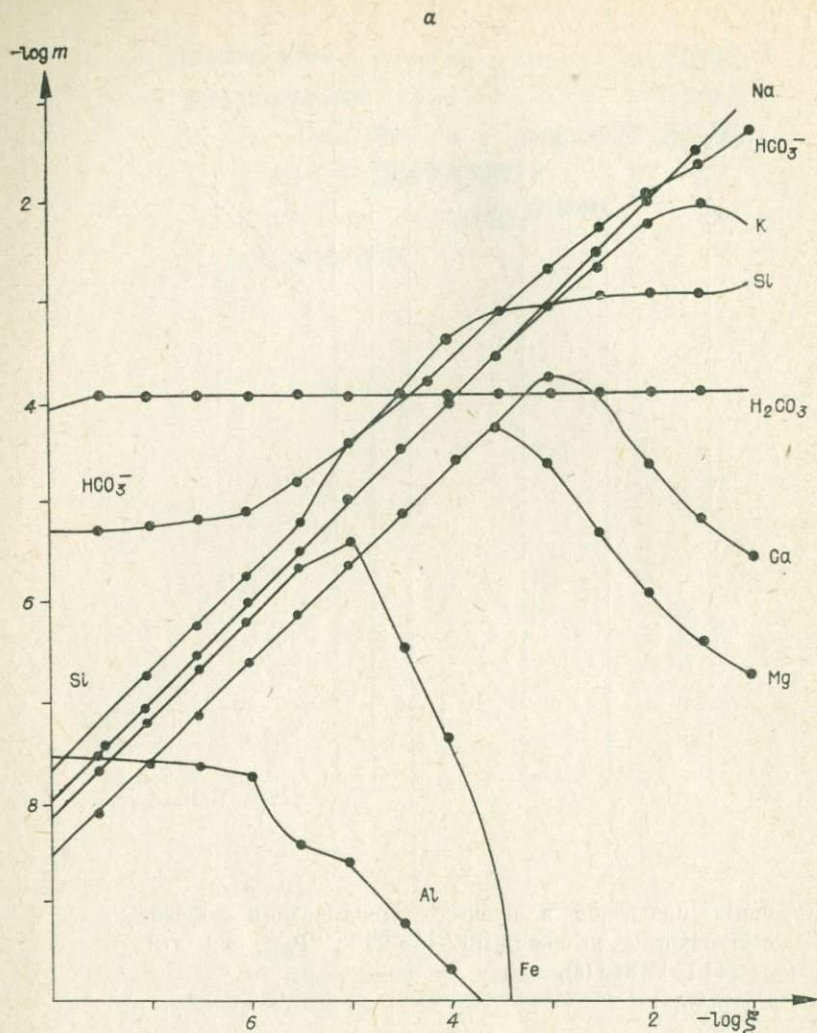
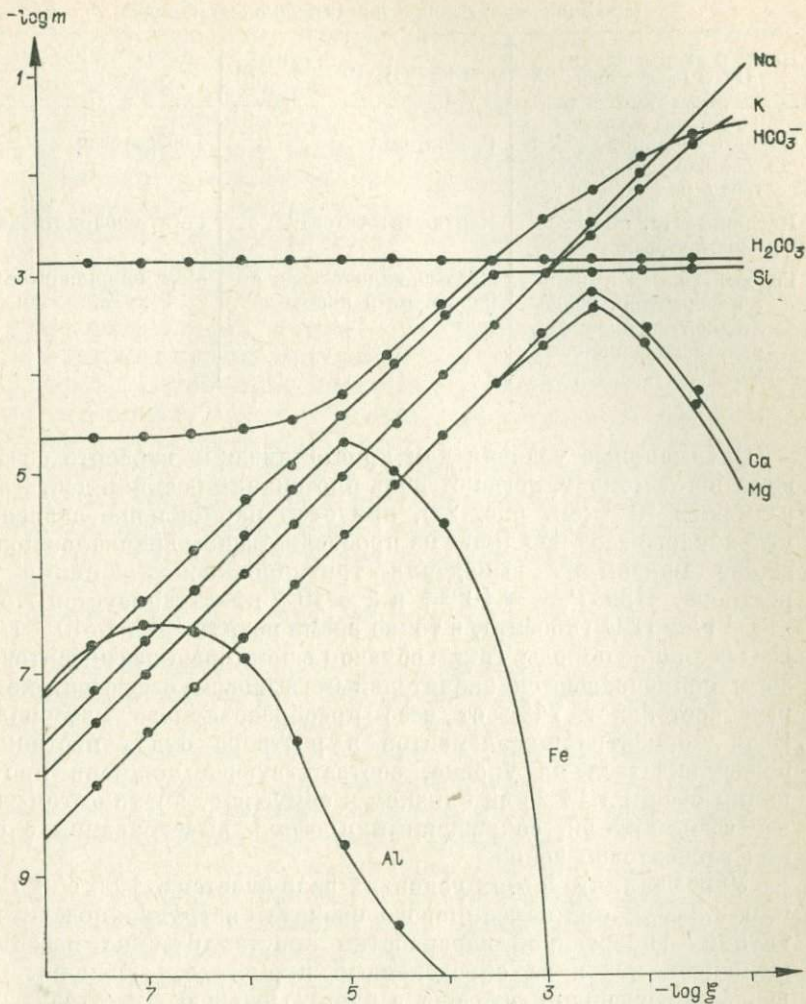


Рис. 23. Изменение концентраций элементов и CO_2 в водном $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм (а) и

При сопоставлении минеральных зон естественных и теоретических профилей выветривания нельзя не видеть их довольно значительное сходство. Отличия усматриваются лишь в некоторых деталях главным образом для верхней зоны, где в построенных моделях отсутствует гетит. Однако процесс обогачивания верхнего горизонта элювия на щелочных породах может оказаться наложенным. Например, Б. Балкаи и Д. Бардоши (1974) указывают, что в бокситах, образовавшихся по



растворе в процессе выветривания нефелиновых сиенитов при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5}$ атм (6).

нефелиновым сиенитам о. Лос, минералы железа в основном выполняют тонкие трещины.

Поэтому можно предположить миграцию железа из нижних горизонтов коры выветривания при капиллярном подъеме поровых растворов в сухие сезоны.

Рассмотрим количественные соотношения между новообразованными зонами и коснемся некоторых вопросов, затрагивающих баланс вещества в коре выветривания.

Профили выветривания на щелочных породах

По А. П. Никитиной и др. (1971) (обобщение)	Модель, $P_{CO_2}=10^{-3,5}$ атм	Модель, $P_{CO_2}=10^{-1,5}$ атм
Охристо-каолинит-гипбситовая, охристо-гипбситовая	Гипбситовая	Гипбситовая
Каолинитовая, охристо-каолинитовая	Каолинит-гетитовая	Гетит-каолинитовая
Гидрослюдистая с монтмориллонитом, бейделит-монтмориллонитовая, монтмориллонитовая	Монтмориллонитовая с кальцитом и кремнеземом	Монтмориллонитовая с кремнеземом

Оптимальные условия для кристаллизации гипбсита создаются в тот момент, когда степень протекания реакции достигает величины 10^{-6} (см. рис. 22), при этом парциальное давление углекислого газа не влияет на пространственно-временное положение максимума выпадения тригидроокси алюминия из раствора. При $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ и $\xi = 10^{-6}$ кристаллизуется $1,54 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O гипбсита, в то же время разрушается $6 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O исходной породы. Таким образом, формирование гипбситовой зоны сопровождается значительным выносом вещества, который составляет 74% от веса преобразованного материала. Если концентрации элементов в растворе будут постоянно поддерживаться на уровне, соответствующем степени протекания реакции 10^{-6} или близком к нему (рис. 23), то в этом случае сформируется сокращенный профиль выветривания с одной гипбситовой зоной.

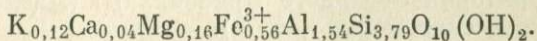
Учитывая, что в этих условиях разрушается $6 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O или $2,2 \cdot 10^{-4}$ см³ нефелинового сиенита, нетрудно подсчитать глубину гипергенной переработки кристаллических массивов щелочных пород за определенный промежуток времени. Совершенно очевидно, что она в первую очередь будет зависеть от количества ежегодно выпадаемых осадков. Как и ранее, примем эту величину равной 15 000 мм, тогда за 1 млн. лет поверхностные процессы полностью переработают исходные породы на глубину 2,2 м.

Максимальные количества каолинита и гетита формируются в тот момент, когда в ходе гидrolитической реакции подвергается изменению около $6 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O нефелинового сиенита ($\xi = 10^{-4}$). Из раствора, находящегося в равновесии с углекислым газом атмосферы, формируется $2,6 \cdot 10^{-2}$ г каолинита и $3,7 \cdot 10^{-3}$ г/кг H_2O гетита. Здесь вынос вещества из зоны выветривания сокращается примерно на треть по сравнению с гипб-

ситовым горизонтом и составляет 52%. Соответственно возрастает и глубина проработки субстрата.

При тех же гидротермических параметрах ($t = 25^\circ\text{C}$ и количество осадков 10 000 мм) образование каолинит-гетитовой зоны в коре выветривания нефелиновых сиенитов увеличивает глубину преобразования до 220 м. Еще раз обращаем внимание, что приводимые количественные расчеты приблизительны, относятся к условиям равновесия вода — порода в очень узком интервале и реализуются, если концентрации элементов в растворе поддерживаются на уровне определенной степени протекания реакции, в данном случае 10^{-4} (см. рис. 23).

Монтмориллонит при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм появляется в системе нефелиновый сиенит — раствор, когда степень протекания реакции поднимается выше 10^{-4} (см. рис. 23, а). Поскольку процесс выветривания является неравновесным, можно условно ограничить верхний предел существования монтмориллонитовой зоны величиной $\xi = 10^{-3}$. Тогда количество новообразованного монтмориллонита составит $5,3 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O , а вынос вещества сократится до 12%. В составе формирующихся монтмориллонитов преобладают железомagneзиальные компоненты, что проявляется в рассчитанной стехиометрической формуле



Следует сказать, что полный профиль выветривания на нефелиновых сиенитах в природе нигде не зафиксирован, обычно наблюдаются его фрагменты или сокращенные варианты. Однако все зоны, возникающие в процессе моделирования, отмечаются при изучении продуктов выветривания щелочных пород, что дает основание предполагать наличие полного профиля выветривания в естественных условиях.

Воздействие вод с повышенной концентрацией углекислого газа на щелочные породы сказывается не только на условиях устойчивого существования новообразованных фаз и последовательности минералообразования, но и в какой-то степени на количественных соотношениях минералов. Правда, это затрагивает только самую нижнюю, монтмориллонитовую, зону, тогда как в двух верхних максимальные массы гиббсита, каолинита и гетита почти идентичны по величине их весовых количеств в предыдущей модели и соответственно равны $1,35 \cdot 10^{-4}$, $2,57 \cdot 10^{-2}$ и $3,54 \cdot 10^{-3}$ г/кг H_2O .

Иная картина наблюдается в нижней зоне ($\xi = 10^{-3}$). Здесь образуется 0,51 г/кг H_2O монтмориллонита состава $\text{K}_{0,08}\text{Ca}_{0,04} \cdot \text{Mg}_{0,23}\text{Fe}_{0,58}\text{Al}_{1,59}\text{Si}_{3,82}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; довольно близкого к полученному при низком парциальном давлении углекислого газа. Большой объем новообразованного смешанослойного минерала, содержащего широкий набор элементов, отражается на массопереносе в нижней зоне, где вынос едва достигает 15 %.

ВЫВЕТРИВАНИЕ ТЕРРИГЕННО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

С процессами гипергенного преобразования пород, содержащих в заметных количествах карбонатный материал, связано много неясных вопросов. В частности, до сих пор обсуждается и пока не нашла решения проблема образования бокситов за счет выветривания известняков, хотя с последними часто ассоциируют крупные бокситовые месторождения (Бушинский, 1971). Здесь не будут рассматриваться процессы поверхностного изменения чистых карбонатных пород — известняков и доломитов, а будут обсуждены лишь некоторые стороны процесса преобразования, также малоизученных в этом отношении пород промежуточного (между терригенными и карбонатными) типа — мергелей и известковистых пелитолитов. В качестве прототипа для моделирования были выбраны мергели верхоленской свиты средне- и верхнекембрийского возраста, широко развитые в южной части Сибирской платформы. Этот выбор был обусловлен в первую очередь тем обстоятельством, что один из авторов детально ознакомился и изучал профили выветривания на средне- и верхнекембрийских породах в связи с проблемой кайнозойского бокситообразования на территории Западного Прибайкалья (Павлов, Кашик, 1975; Кайнозойские коры..., 1976).

Пелитолитовые разности терригенно-карбонатных пород верхоленской свиты обычно состоят из глинистой (~76%) и карбонатной (~14%) частей. Тонкая фракция обычно содержит гидрослюда, монтмориллонит, хлорит и небольшой процент дисперсного кварца.

При построении моделей выветривания терригенно-карбонатных пород состав исходного материала принимался следующим (%): иллита — 46,8, монтмориллонита — 15,6, хлорита — 15,6, кварца — 4 и кальцита — 14, что отвечало среднему содержанию перечисленных минералов в естественных пробах. Относительные скорости растворения минералов рассчитывались по отношению к кварцу.

Таблица 15

Профили выветривания на мергелях

По С. Ф. Повлову и др. (Кайнозойские коры..., 1976)	Модель, $P_{CO_2}=10^{-3,5}$ атм	Модель, $P_{CO_2}=10^{-1,5}$ атм
Гиббситовая Каолинитовая Гидрослюдисто-каолинитовая	Гиббситовая Гетит-каолинитовая Монтмориллонитовая с кальцитом и гиббситом в нижних горизонтах	Гиббситовая Гетит-каолинитовая Монтмориллонитовая с кальцитом и хлоритом в нижних горизонтах

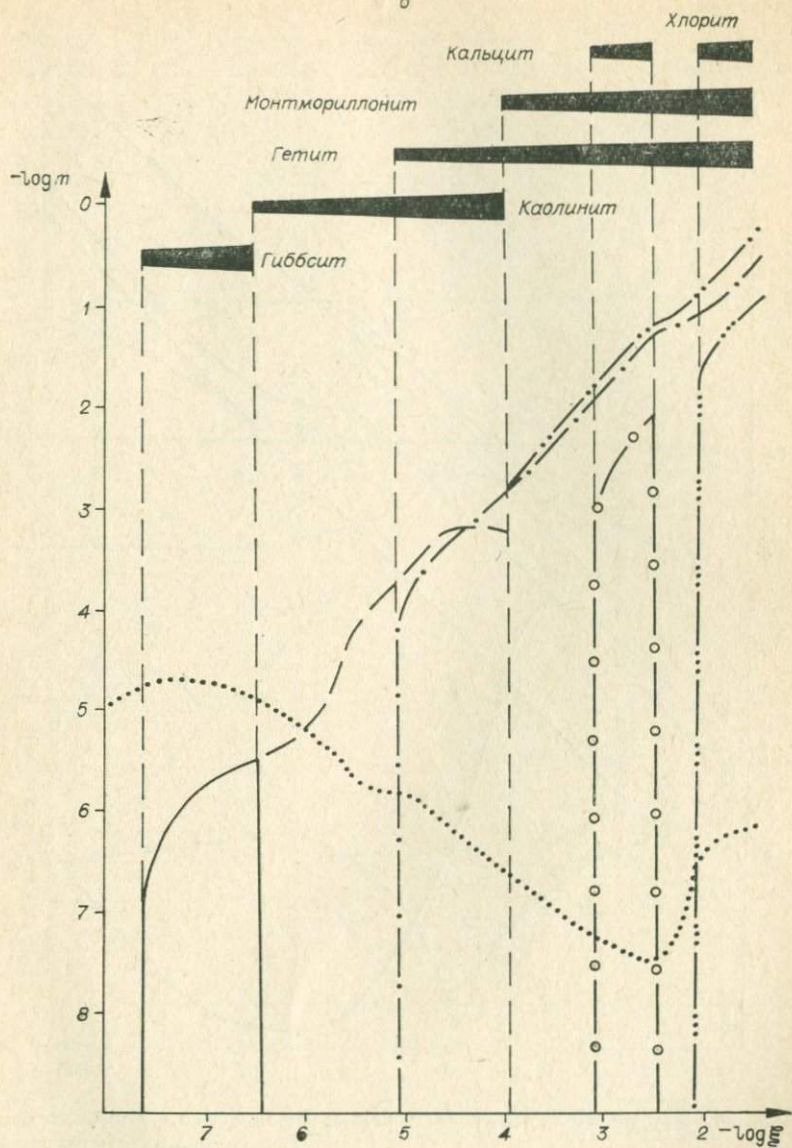
Изменение состава монтмориллонитов при выветривании мергелей в условиях парциального давления углекислого газа $10^{-3,5}$ атм

Кристаллохимическая формула	Степень протекания реакции	pH	Eh
$K_{0,231}[(Ca_{0,066}Mg_{0,007}Fe_{0,006}^{2+}Fe_{0,161}^{3+}Al_{1,803})(Al_{0,380}Si_{3,620})O_{10}(OH)_2]$	$10^{-4,5}$	7,41	0,0016
$K_{0,289}[(Ca_{0,060}Mg_{0,030}Fe_{0,008}^{2+}Fe_{0,08}^{3+}Al_{1,876})(Al_{0,405}Si_{3,595})O_{10}(OH)_2]$	10^{-4}	7,82	0,0021
$K_{0,359}[(Ca_{0,040}Mg_{0,388}Fe_{0,007}^{2+}Fe_{0,018}^{3+}Al_{1,883})(Al_{0,399}Si_{3,601})O_{10}(OH)_2]$	10^{-3}	7,94	0,0033
$K_{0,369}[(Ca_{0,035}Mg_{0,479}Fe_{0,009}^{2+}Fe_{0,018}^{3+}Al_{1,632})(Al_{0,400}Si_{3,600})O_{10}(OH)_2]$	10^{-2}	7,55	0,0053
$K_{0,372}[(Ca_{0,034}Mg_{0,494}Fe_{0,013}^{2+}Fe_{0,021}^{3+}Al_{1,607})(Al_{0,403}Si_{3,596})O_{10}(OH)_2]$	10^{-1}	7,14	0,0046

Таблица 17

Изменение состава монтмориллонитов при выветривании мергелей в условиях парциального давления углекислого газа $10^{-1,5}$ атм

Кристаллохимическая формула	Степень протекания реакции	pH	Eh
$K_{0,300}[(Ca_{0,060}Mg_{0,005}Fe_{0,01}^{2+}Fe_{0,320}^{3+}Al_{1,402})(Al_{0,327}Si_{3,673})O_{10}(OH)_2]$	10^{-1}	6,62	0,0022
$K_{0,340}[(Ca_{0,045}Mg_{0,029}Fe_{0,014}^{2+}Fe_{0,098}^{3+}Al_{1,887})(Al_{0,398}Si_{3,602})O_{10}(OH)_2]$	10^{-3}	7,32	0,0039
$K_{0,343}[(Ca_{0,025}Mg_{0,005}Fe_{0,041}^{2+}Fe_{0,259}^{3+}Al_{1,932})(Al_{0,036}Si_{3,964})O_{10}(OH)_2]$	10^{-2}	6,42	0,0052
$K_{0,367}[(Ca_{0,022}Mg_{0,005}Fe_{0,050}^{2+}Fe_{0,514}^{3+}Al_{1,402})(Al_{0,355}Si_{3,641})O_{10}(OH)_2]$	10^{-1}	6,22	0,0059



ралов в процессе выветривания терригенно-карбонатных пород в си-
 $t = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ атм}$ (а) и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5} \text{ атм}$ (б).
 см, на рис. 14.

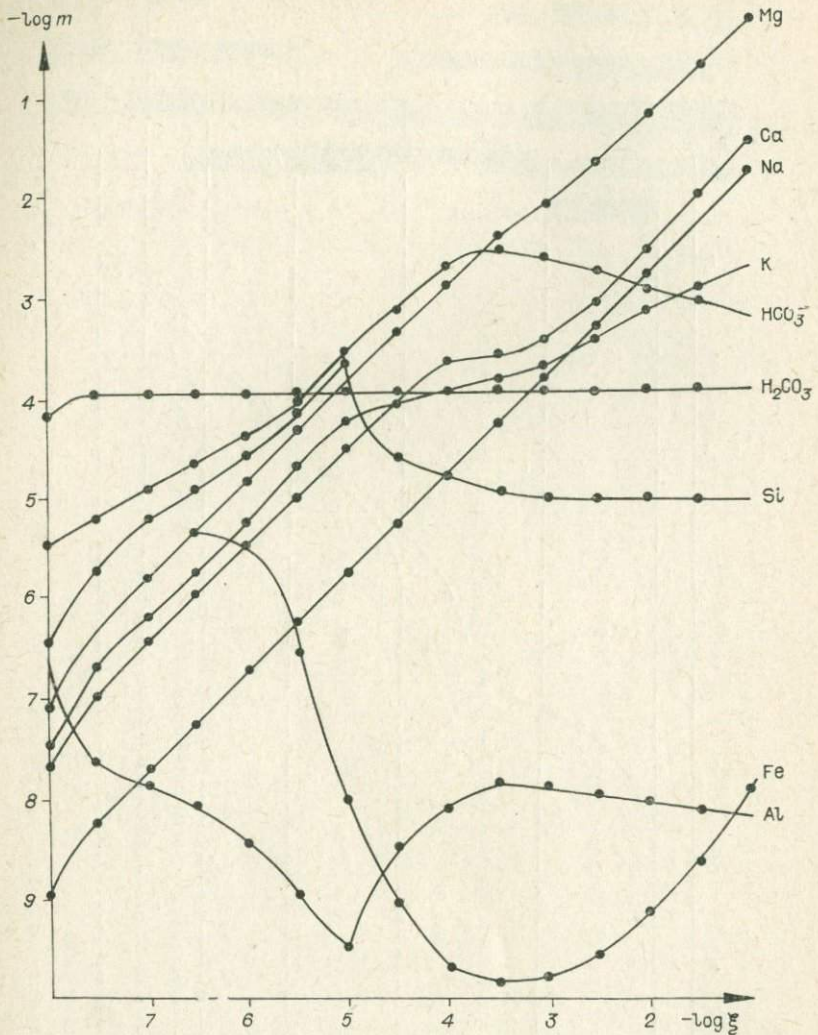
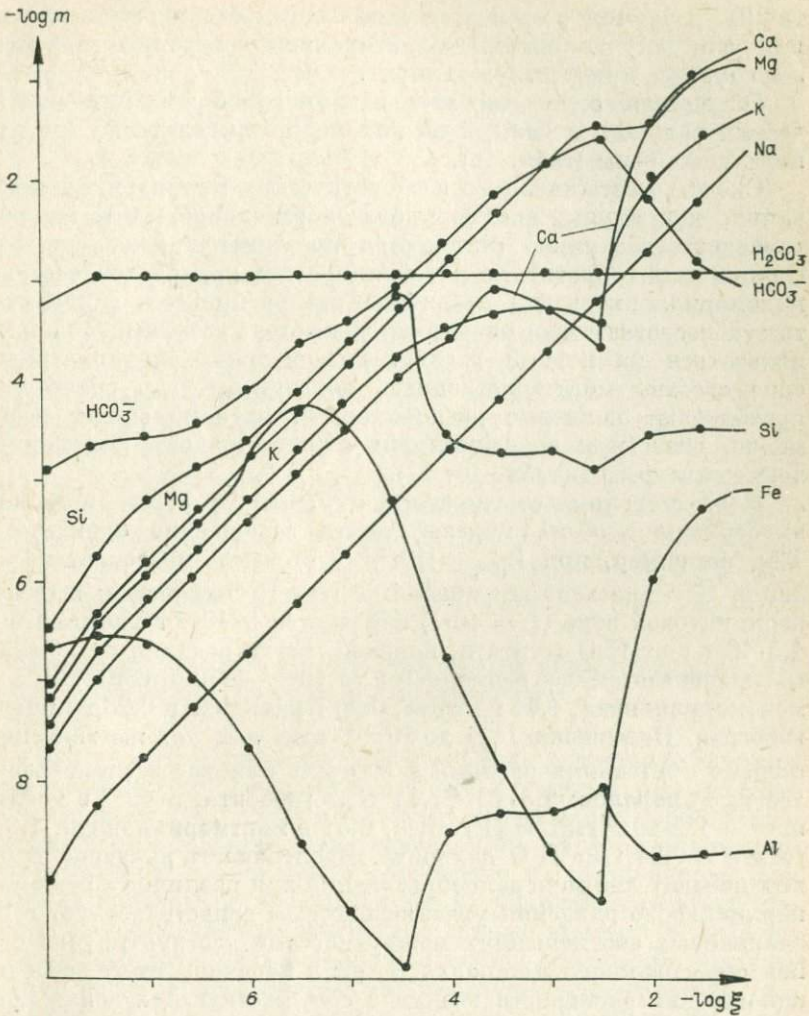


Рис. 25. Изменение концентраций элементов и CO_2 в водном растворе $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм (a)

На диаграммах (рис. 24) показано, что изменение терригенно-карбонатных пород при различных режимах парциального давления углекислого газа ведет к образованию метасоматических колонок с близкими по составу минеральными зонами.

При воздействии растворов с содержанием углекислоты, отвечающим термодинамическому равновесию с атмосферной



в процессе выветривания терригенно-карбонатных пород при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ атм (б).

CO_2 , формируется инфильтрационно-метасоматическая колонка: |гипсцит|каолинит|каолинит + гетит|монтмориллонит + гетит|монтмориллонит + гетит + кальцит + гипсцит|. С повышением парциального давления углекислого газа до $10^{-1,5}$ атм возникает зональность: |гипсцит|каолинит|каолинит + гетит|монтмориллонит + гетит|монтмориллонит + гетит + кальцит|монт-

мориллонит + гетит + хлорит]. Обе колонки почти идентичны, различия намечаются лишь в самой нижней зоне, где в первом случае появляется вторичная генерация гиббсита, а во втором присутствует хлорит.

Объединяя отдельные элементы полученных метасоматических колонок, в каждой из них можно выделить по три минеральных зоны (табл. 15).

Сходство естественного и теоретических профилей выветривания, как видим, вполне удовлетворительное, хотя нижние горизонты несколько отличаются по минеральному составу. Однако если обратиться к таблицам, где приводятся составы монтмориллонитов для различных этапов процесса гидролиза, то эти несоответствия оказываются не столь резкими, как может показаться на первый взгляд. Рассчитанные стехиометрические составы монтмориллонитов показывают, что среди них преобладают калиевые разновидности, которые скорее всего можно отнести к смешанослойным гидрослюдисто-монтмориллонитовым фазам (табл. 16, 17).

Количественные соотношения минералов в зонах профилей выветривания обеих моделей почти совершенно одинаковы. Так, например, при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ и степени протекания реакции 10^{-7} кристаллизуется $3 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O гиббсита; в гетит-каолининовой зоне ($\xi = 10^{-5}$) образуется $5 \cdot 10^{-2}$ г каолинита и $1,5 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O гетита и, наконец, когда реакция по абсциссе продвигается до величины $\xi = 10^{-3}$, формируется 6,47 г монтмориллонита, 1,44 г гетита, 0,25 г кальцита и 0,23 г/кг H_2O гиббсита. Повышение P_{CO_2} до $10^{-1,5}$ атм для тех же значений степени протекания реакции дает очень близкие весовые количества минералов: $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/кг H_2O гиббсита, $5 \cdot 10^{-2}$ г каолинита и $1,2 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O гетита, 6,41 г монтмориллонита, 1,3 г гетита и 0,24 г/кг H_2O кальцита. Идентичность значений весовых показателей минералообразования при различных режимах парциального давления углекислого газа свидетельствует и об одинаковых соотношениях между массами разрушаемого и новообразованного материала, т. е., в конечном итоге, об одинаковой интенсивности выноса в соответствующих зонах профиля выветривания мергелей.

Наибольшее количество вещества выносится из гиббситовой зоны — 68% от веса разрушаемой исходной породы. В гетит-каолининовой зоне вынос сокращается до 29,5%, а в монтмориллонитовой составляет только 8%. Незначительное влияние парциального давления углекислого газа на характер выветривания терригенно-карбонатных пород объясняется, по всей вероятности, присутствием кальцита, растворение которого в какой-то мере возмещает дефицит углекислоты в растворе при низком парциальном давлении CO_2 , хотя в целом при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ атм ее концентрация остается примерно на порядок

выше (см. рис. 24, б). Следует отметить, что большинство элементов, переходит в раствор при выветривании мергелей в заметно больших количествах, если давление CO_2 превышает атмосферное (рис. 25). Тем не менее в самом начале гидролитического процесса концентрации щелочей, щелочных земель и кремния одинаковы как при высоком, так и при низком давлении CO_2 и только алюминий и железо растворяются более интенсивно при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ атм (см. рис. 25, б).

На последующих стадиях процесса содержание алюминия в фильтрате с большей концентрацией CO_2 резко снижается, достигая минимума при $\xi = 10^{-4,5}$, что значительно меньше самых низких его количеств в растворе, равновесном с атмосферным воздухом. Затем до конца процесса содержание CO_2 не превышает тех количеств, которые фиксируются в концентрационном профиле первой модели (см. рис. 25). Как и во всех предыдущих случаях, на графиках изменения концентраций элементов отчетливо проявляются резкие перегибы градиентов, совпадающие с границами минеральных зон в метасоматических колонках. Это в особенности касается кремния и алюминия, составляющих основу аутигенных слоистых силикатов. Более плавные изгибы градиентных кривых внутри зон указывают на образование или деструкцию минеральных фаз.

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Роль углекислого газа в процессах гипергенного преобразования пород в приповерхностной зоне литосферы расценивается неадекватно. Признавая тот факт, что главным агрессивным компонентом природных вод является CO_2 (Гаррелс, Маккензи, 1974), который в основном и определяет их реакционную способность, различные исследователи часто придерживаются диаметрально противоположных взглядов в вопросе о влиянии углекислого газа на минеральный состав продуктов выветривания. В особенности остро эта проблема дискутируется при решении вопроса бокситообразования. Так, например, В. Т. Аллен (1959, 1964), Д. Каррол и Х. К. Старки (1964), Ж. Педро (1971) и другие авторы полагают, что CO_2 является одним из важнейших факторов бокситообразования, поскольку способствует интенсивному выносу кремнезема и стабилизации Al_2O_3 в зоне выветривания.

Однако еще в начале XX в. К. Гагель и Х. Стрем (Gagel, Stremme, 1909), изучая воды источников в Карловых Варах с высоким содержанием углекислоты, циркулирующих в гранитных массивах, пришли к однозначному выводу: в результате воздействия вод, богатых CO_2 , обязательно происходит каолинизация пород. Такое же заключение много лет спустя сдела-

ли Р. М. Гаррелс и Ф. Т. Маккензи (1974). Путем подсчета баланса вещества в водах сезонных источников из гранитов Сьерра-Невады (Калифорния), содержащих главным образом катионы кальция и бикарбонат-ионы, они показали, что главным продуктом изменения первичных минералов является каолинит. В последнее время аналогичных или во всяком случае близких позиций придерживается Б. М. Михайлов (1975). По его мнению, повышенный режим углекислого газа в атмосфере препятствует отделению алюминия от кремния и способствует формированию глин алюмосиликатного состава.

Таким образом, в докембрии, когда содержание CO_2 в атмосфере было намного больше, чем в современную эпоху, всякое бокситонакопление, как считает Б. М. Михайлов (1975), исключалось.

Не претендуя на окончательное решение проблемы влияния парциального давления углекислого газа на характер гипергенного преобразования пород, постараемся подойти к ней с позиций физико-химического моделирования. По вполне понятным причинам в рамках данной работы невозможно исследовать бесконечное множество вариантов процесса выветривания различных типов пород даже в том случае, если изменять только один фактор гипергенеза — парциальное давление CO_2 . Поэтому ограничимся только одной моделью выветривания — изменением гранодиорита при различных режимах парциального давления углекислого газа. Свой выбор на гранодиорите авторы останавливают потому, что он содержит комплекс основных породообразующих минералов и, в известной степени, занимает промежуточное положение между кислыми и основными членами в классификации алюмосиликатных изверженных пород.

Расчеты выполнялись для $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}, 10^{-2,5}, 10^{-1,5}, 10^{-1}, 1$ и 10 атм. Нижний предел парциального давления углекислого газа, таким образом, соответствовал содержанию CO_2 в современной атмосфере, которое, по-видимому, существенно не изменялось на протяжении последних 600 млн. лет. Во всяком случае, масса CO_2 в атмосфере должна была находиться в стационарном состоянии с того момента, как появилась наземная растительность (имеется в виду массовое развитие растительности), так как большая часть наземных растений прекращает фотосинтетическую деятельность при уровне CO_2 , составляющем треть его содержания в современной атмосфере (Гаррелс, 1975). Верхний допустимый предел P_{CO_2} определить труднее, поэтому величина 10 атм, возможно, завышена даже для самых ранних этапов геологической истории. Например, Г. Холланд (Holland, 1968) на основе изучения солевого состава Мирового океана и минеральных равновесий полагает, что величина парциального давления углекислого газа, превышающая современное в 100 раз, является максимально возможной. В то же время Р. М. Гаррелс и Ф. Т. Мак-

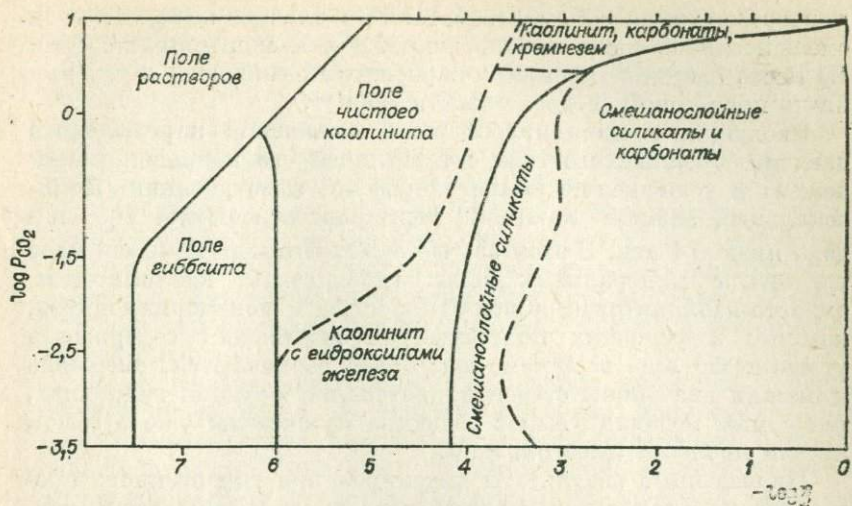


Рис. 26. Влияние парциального давления углекислого газа на состав продуктов выветривания.

кензи (1974) допускают, что давление углекислого газа в древней атмосфере, когда ее температура упала ниже 100°C , могло составлять около 25 атм.

Расчеты, выполненные для перечисленных давлений углекислого газа, иллюстрируются диаграммой (рис. 26), на которой отчетливо прослеживается тенденция активизации химической среды при повышении содержания CO_2 в атмосфере. Прежде всего это проявляется в резком увеличении растворимости пород, начиная с парциального давления углекислого газа, равного $10^{-1,5}$ атм. Растворение и вынос материала из коры выветривания становятся, по-видимому, доминирующими процессами гипергенного преобразования пород, если P_{CO_2} находится в пределах 1—10 атм, так как новообразованные минералы, в данном случае каолинит, появляются при высоких степенях протекания реакции. В такой химической системе, способствующей массовой миграции всех без исключения элементов, дифференциация алюминия и кремния, вероятно, почти не происходит или происходит в очень небольших масштабах, что, в свою очередь, препятствует формированию минералов свободного глинозема.

Расчеты показывают (см. рис. 26), что гиббсит полностью исчезает в продуктах выветривания при давлениях углекислого газа, превышающих 1 атм. Преобладающим минералом профиля выветривания становится каолинит, причем формируются чистые каолинитовые глины, лишённые какой-либо примеси железосодержащих минералов. При очень высоких содержаниях углекислоты в атмосфере ($P_{\text{CO}_2} = 3,5 - 10$ атм)

в разрезе химически переработанного элювия выпадает зона смешанослойных силикатов, гидрослюд и монтмориллонитов. Ее место занимает кремнистокарбонатный горизонт, в тех или иных пропорциях содержащий карбонат.

Эволюция состава атмосферы в отношении парциального давления углекислого газа с тенденцией его понижения привела к усложнению полного профиля выветривания. Полизональный элювий начал формироваться, когда P_{CO_2} падало ниже 0,1 атм. В этом случае выделяются по меньшей мере три-четыре минеральных зоны: гиббситовая, каолинитовая, охристо-каолинитовая и зона гидрослюд и монтмориллонитов, которые в условиях последующего понижения содержания углекислого газа в системе еще более развиваются, смещаясь к низким значениям степеней протекания реакции гидролиза, тем самым подавляя вынос вещества из системы уже в самом начале процесса выветривания.

Приведенные результаты моделирования гипергенного преобразования пород при различных режимах парциального давления углекислого газа, безусловно, не претендуют на всестороннюю и всеобъемлющую реконструкцию эволюции процессов выветривания на разных стадиях геологического развития Земли, но вместе с тем они в какой-то мере позволяют оценить общее направление процесса минеральных трансформаций в поверхностных зонах земной поверхности в прошлые геологические эпохи, когда состав атмосферы отличался повышенным содержанием углекислого газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные методы исследования процессов литогенеза и, в частности, его первой стадии — выветривания, посредством которого в результате сложных физико-химических преобразований происходит мобилизация вещества материнских пород, ежегодно обогащают нас все новой и новой информацией о минеральных трансформациях, протекающих в поверхностных зонах земной коры.

Однако до сих пор главное содержание такой информации составляют иллюстративные данные о минеральных парагенезисах и минеральной зональности в корах выветривания различных типов пород, скорее расширяющие круг нерешенных вопросов, чем раскрывающие или позволяющие глубже осмыслить малоизученные явления первых этапов литогенеза. При всем многообразии профилей выветривания в них просматривается много общего и это общее прежде всего связано с механизмом взаимодействия вода — порода, который мы определили как инфильтрационный метасоматоз.

Этот механизм, как показывают эксперименты и физико-химическое моделирование, осуществляется через посредство инконгруэнтного растворения. В условиях благоприятного гидродинамического режима все зоны профиля выветривания формируются одновременно в процессе взаимодействия пород с фильтрующимися через них растворами, состав которых постоянно эволюционирует от зоны к зоне.

Минеральные зоны в коре выветривания возникают в результате установления частичных равновесных состояний внутри каждой зоны, где раствор и новообразованные минералы находятся в химическом равновесии. Принцип частичного равновесия для гипергенных систем является скорее правилом, чем исключением.

Разнообразие минералогических типов профилей выветривания определяется, во-первых, степенью протекания реакции взаимодействия раствора и породы (временем контакта воды с породой), во-вторых, режимом парциального давления углекислого газа в системе и, в-третьих, составом исходных пород.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксельруд Н. В. Изобарно-изотермические потенциалы образования гидроокислов и труднорастворимых гидроокислосилов. — *Ж. физ. химии*, 1955, т. 29, вып. 12, с. 2204—2208.
- Аллен В. Т. Петрографические зависимости в некоторых типичных бокситовых и диаспоровых месторождениях. — В кн.: Происхождение бокситов. М., ИЛ, 1959, с. 44—116.
- Аллен В. Т. Сравнение бокситовых месторождений Европы с бокситовыми месторождениями США. — В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 35—43.
- Архангельский А. Д. Типы бокситов и их генезис. — В кн.: Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. М., Изд-во АН СССР, 1937, с. 123—132.
- Басс Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. — В кн.: Геохимия литогенеза. М., «Мир», 1963, с. 11—84.
- Бакиров А. Г. Гипергенный кварц коры выветривания ультраосновных пород. — В кн.: Материалы по минералогии, петрографии и полезным ископаемым Западной Сибири. Томск, 1962, с. 88—93.
- Балкаш Б., Бардоши Д. Исследование процессов латеритизации. — В кн.: Кора выветривания. Вып. 14. М., «Наука», 1974, с. 3—14.
- Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М., «Недра», 1974. 167 с.
- Броневой В. А., Иванов В. А., Ким Ю. И. Латеритизация каменных орудий древнего человека на плато Фута-Джалон (Западная Африка). — *Докл. АН СССР*, 1972, т. 198, № 5, с. 1168—1173.
- Бугельский Ю. Ю., Формель-Кортна Ф. Гидрогеохимические закономерности формирования и размещения кор выветривания Кубы. — В кн.: Кора выветривания. Вып. 12. М., «Наука», 1973, с. 199—217.
- Бушинский Г. И. О генетических типах бокситов. — В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 176—267.
- Бушинский Г. И. Геология бокситов. М., «Недра», 1971. 366 с.
- Валетон П. Бокситы. М., «Мир», 1974. 214 с.

- Виноградов А. П.** О причинах высокого содержания титана в бокситах (в связи с вопросом генезиса бокситов).—Изд. АН СССР», 1957, № 4, с. 93—101.
- Вишняков С. Г.** История глиноземных минералов в бокситовых породах.—«Докл. АН СССР», 1953, т. 88, № 3, с. 543—546.
- Волла Р.** Генезис месторождений бокситов в нижнем течении р. Конго.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 263—282.
- Гарреле Р. М.** Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ, 1962. 306 с.
- Гарреле Р. М.** Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. М., «Наука», 1975. 46 с.
- Гарреле Р. М., Крайст Ч. Л.** Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968. 368 с.
- Гарреле Р. М., Маккензи Ф. Т.** Эволюция осадочных пород. М., «Мир», 1974. 271 с.
- Геологический словарь.** Т. I. М., Гостеолтехиздат, 1960. 446 с.
- Герасимов И. П., Ромашкевич А. И.** Генетический профиль современного латерита (по исследованиям в Гвинее).— В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. М., «Наука», 1964, с. 9—25.
- Гинзбург И. И.** Стадийное выветривание минералов.— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1946, с. 122—133.
- Гинзбург И. И.** Вопросы энергетики реакций процессов выветривания некоторых алюмосиликатов.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963а, с. 87—120.
- Гинзбург И. И.** Типы древних кор выветривания, формы их проявления и классификация.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1963 б, с. 71—102.
- Гинзбург И. И., Кабанова Е. С.** Содержание кремнезема в природных водах и формы его присутствия.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 313—342.
- Гинзбург И. И., Наджикова Г. Э., Никитина А. П.** Современное и древнее латеритное выветривание базальтов Бразилии и Русской платформы.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 3—96.
- Горещий Ю. К.** Закономерности размещения бокситовых месторождений.—«Труды ВИМС», 1960, вып. 5, с. 38—49.
- Дэпсл Э. К.** Кремнезем как фактор диагенеза.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир», 1971, с. 291—306.
- Дюшофур Ф.** Основы почвоведения. М., «Прогресс», 1970. 591 с.
- Ивлев В. С.** Материалы по изучению баланса вещества в озере. Баланс железа.—«Труды Лимнологической станции на Каспии», 1937, вып. 21, с. 24—29.
- Ильюхина А. В., Кашик С. А.** Вторичные изменения в юрских отложениях юга Сибирской платформы.— В кн.: Юрские континентальные отложения юга Сибирской платформы. М., «Наука», 1967. 320 с.
- Казанский Ю. П.** Выветривание и его роль в осадконакоплении. М., «Наука», 1969. 126 с.
- Казанский Ю. П., Казаринов В. П., Резапова Н. М.** Результаты экспериментов с насыщенными растворами кремнезема и их геологическое значение.— В кн.: Физические и химические процессы и фации. М., «Наука», 1968, с. 77—79.
- Кайнозойские коры выветривания и осадочные формации Западного Прибайкалья.** Новосибирск, «Наука», 1976. 158 с. Авт.: С. Ф. Павлов, С. А. Кашик, Т. К. Ломоносова, В. Н. Мазилев, В. М. Климанова, В. Г. Рыбаков.
- Калесник С. В.** Основы общего земледения. М., Госучпедиздат, 1955. 472 с.

- Калинин А. С., Кашик С. А. К вопросу о формах растворенного железа в гидротермальных растворах.—«Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 1, с. 190—192.
- Карпов И. К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского.—«Докл. АН СССР», 1972, т. 205, № 5, с. 1224—1224.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968. 143 с.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Казьмин Л. А. О возможных ошибках при расчете термодинамических величин по данным растворимости.—«Геохимия», 1974, № 10, с. 1557—1562.
- Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, Иркутское кн. изд-во, 1972.
- Каррол Д., Старки Х. К. Выщелачивание глинистых минералов в известняковой среде.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 465—471.
- Кашик С. А. О замещении кварца кальцитом в осадочных породах.—«Геохимия», 1965, № 2, с. 214—221.
- Кашик С. А., Одинцова М. М., Богданова Л. П. Литология и условия образования пирроносных отложений южной части Мурской депрессии.— В кн.: Геология Восточной Сибири. Иркутск, Иркутское кн. изд-во, 1972, с. 40—42.
- Кеннеди Д. К. Фазовые отношения в системе $Al_2O_3-H_2O$ при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 356—369.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969. 110 с.
- Краукопф К. Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., «Мир», 1963, с. 210—233.
- Кузнецов С. И., Дервянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по методу Байера. М., Металлургиздат, 1964. 352 с.
- Куковский Е. Г. О механизме процесса латеритизации.— В кн.: Коры выветривания на территории УССР. Т. II. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 5—11.
- Куковский Е. Г. О структурных превращениях алюмосиликатов и силикатов при выветривании.— В кн.: Рудоносные коры выветривания. М., «Наука», 1974, с. 318—335.
- Лажуани Ж. П., Бонифа М. Долериты бассейна р. Конкуре и их латеритизация.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 221—263.
- Лайтвинен Г. А. Химический анализ. М., «Химия», 1966. 656 с.
- Линдгрен В. Минеральные месторождения. М., ОНТИ, 1934. 437 с.
- Лисицына П. А. К вопросу о генезисе гиббсита в слабоизмененных породах.—«Докл. АН СССР», 1966, т. 168, № 6, с. 1284—1287.
- Лисицына Н. А. О бокситоносной коре выветривания Батумского побережья.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 96—121.
- Лисицына Н. А. Вынос химических элементов при выветривании основных пород. М., «Наука», 1973. 224 с.
- Лисицына Н. А., Богданов Ю. А. Некоторые данные о коре выветривания гранитов острова Маэ (Сейшельские острова).—«Докл. АН СССР», 1968, т. 179, № 6, с. 1308—1312.
- Лисицына Н. А., Пастухова М. В. О роли вторичных процессов в формировании платформенных бокситов.— В кн.: Вопросы геологии и геохимии бокситов. М., «Наука», 1964, с. 25—40.
- Лоугэн Ф. К., Бэйли П. Минералогия бокситов около Уэйпы, Квинсленд.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 178—186.

- Лукашов К. И. К геохимии железа в озерных водоемах Белоруссии с неустойчивой окислительно-восстановительной средой.—«Докл. АН БССР», 1968, т. 12, № 8, с. 839—841.
- Мазилов В. Н., Кашик С. А., Кашаева Г. М. Первая находка метаалюминита в СССР.—«Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1975, ч. 104, вып. 2, с. 202—203.
- Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев, «Наукова думка», 1972. 193 с.
- Михайлов Б. М. Эволюция обстановок бокситообразования в геологической истории Земли.— В кн.: Проблемы генезиса бокситов. М., «Наука», 1975, с. 41—54.
- Морачевский Ю. В., Пирютко М. М. О растворимости кремневой кислоты.—«Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 1956, № 8, с. 894—901.
- Никитина А. П., Витовская И. В., Никитин К. К. Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. М., «Наука», 1971. 89 с.
- Окамото Г., Окура Т., Гото К. Свойства кремнезема в воде.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963, с. 196—209.
- Павлов С. Ф., Кашик С. А. Геохимические условия формирования бокситоносных кор выветривания Западного Прибайкалья.— В кн.: Современные методы исследования земной коры. Иркутск, Иркутское кн. изд-во, 1975, с. 6—11.
- Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., «Мир», 1971. 252 с.
- Петров В. П. О минеральном составе и генезисе боксита и других продуктов латеритного выветривания.—«Геология рудных месторождений», 1962, № 4, с. 65—77.
- Пиккеринг Р. Д. Некоторые эксперименты по выщелачиванию трех силикатных бескварцевых пород и их значение для познания процессов латеритизации.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 409—438.
- Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, «Наука», 1973. 355 с.
- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966. 509 с.
- Разумова В. Н. Коры выветривания латеритного и каолинового типа основных пород. М., «Наука», 1967. 116 с.
- Реми Г. Курс неорганической химии. Т. I. М., «Мир», 1972. 824 с.
- Сапожников Д. Г. Основные бокситоносные провинции СССР.— В кн.: Платформенные бокситы СССР. М., «Наука», 1971, с. 5—15.
- Скляров Р. Я. О современном процессе бокситообразования в Сибири и на Дальнем Востоке.—«Докл. АН СССР», 1972, т. № 4, с. 932—937. Справочник химика. Т. I. М., Госхимиздат, 1963. 1071 с.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962. 297 с.
- Стрикленд-Констабл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971. 310 с.
- Тверской П. Н. Курс метеорологии. Л., Гидрометеоиздат, 1962. 700 с.
- Теобальд П. К., Лэкин Х. У., Хоукис Д. Б. Осаждение алюминия, железа и марганца в месте слияния ручья Дир-Крик с рекой Снейк в округе Саммит, Колорадо.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 72—88.
- Терентьева К. Ф. О генезисе минералов глинозема в боксите.— В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 52—69.
- Файф У. С., Годвин Л. Х. Дальнейшие исследования в простых гидратных системах $MgO-H_2O$ и $Al_2O_3-H_2O$.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964, с. 370—375.
- Хардер Е. Примеры бокситовых месторождений различного происхождения.— В кн.: Происхождение бокситов. М., ИЛ, 1959, с. 7—43.

- Черкинский Ю. С., Князькова И. С. Формы кремнезема в воде.— В кн.: Изучение и использование глин. Минск, Изд-во АН БССР, 1971, с. 131—133.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. М.— Л., «Химия», 1965. 975 с.
- Шварцев С. Л. Химический состав грунтовых вод тропических стран (на примере Гвинеи).—«Геохимия», 1972, № 1, с. 53—60.
- Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза.—«Геохимия», 1956, № 5, с. 635—646.
- Яковлева М. И. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния в условиях сернокислотного выветривания.— В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 120—161.
- Abbot A. T. Occurrence of gibbsite on the islands Kauai, Hawaiian Islands.—«Econ. Geol.», 1958, v. 58, N 7, p. 842—854.
- Alexander G. B., Heston W. M., Iler H. K. Solubility of amorphous silica in water.—«J. Phys. Chem.», 1954, v. 58, p. 453—455.
- Ball D. F. Gibbsite in altered granite in North Wales.—«Nature», 1964, v. 204, p. 673—674.
- Barnes R. L., Laudise R. A., Shields R. M. Solubility of corundum in basic hydrothermal solvents.—«J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, N 4, p. 835—841.
- Barton P. B., Bethke P. M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits.—«Mineralog. Soc. Amer. Spec. Paper», 1963, v. 1, p. 171—185.
- Basham I. R. Mineralogical changes associated with deep weathering gabbro in Aberdshire.—«Clay Minerals», 1974, v. 10, N 3, p. 189—202.
- Bien G. A., Contois D. E., Thomas W. H. The removal of soluble silica from fresh water entering the sea.— In: Silica in sediments. Spec. Publ. 1958, p. 20—35.
- Bonifas M. Contribution a l'etude geochemique de l'alteration lateritique.—«Mem. Serv. Carte Geol.», 1959, N 17. 159 p.
- Brinzingner H. The antimonate, germanate and aluminate ions in solution.—«Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1948, Bd 256, S. 98—102.
- Busenberg E., Clemency C. V. Dissolution kinetics of feldspar at 25°C and 1 atm P_{CO₂}.— In: Intern. Symp. on Water-Rock Interaction. Prague, 1974, p. 35—36.
- Carroll D., Jones N. K. Laterite developed on acid rocks in Southwestern Australia.—«Soil. Sci.», 1947, v. 64, N 4, p. 63—75.
- Choi D. U. I Clay minerals of some representative soils in Korea. II. Clay minerals in paddy soils.—«Nogsa Sihom Yon'gu Pogo», 1971, v. 14, p. 17—25.
- Clark F. W. Data of geochemistry. Washington, 1924. 841 p.
- Davis S. M., De Wiest R. J. M. Hydrogeology. N. Y., 1966. 652 p.
- Degens E. T. Geochemistry of sediments. New Jersey, 1965. 342 p.
- Delvigne J. Pedogenese en Jone tropicale, la formation des minerant secondaries en milieu ferrallitique. ORSTOM, Paris, 1965. 177 p.
- Dejon J., Guyot J. Mise en evidence de gibbsite et de gels alumino — siliciques dans la fraction argilieuse inferieure a 2 microns.— In: Compt. rend. 93-e Congr. nat. Soc. Savant Tours, 1968. Sec. sci. Paris, 1971, p. 171—182.
- Deju R. A. A model of chemical weathering of silicate minerals.—«Bull. Amer. Geol. Soc.», 1971, v. 82, N 4, p. 1055—1062.
- Dezelic N., Bilinski H., Wolf R. H. H. Precipitation and solubility of aluminium hydroxide in aqueous solution.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1971, v. 33, N 3, p. 791—801.
- Dorn W. S. Variational principles for chemical equilibrium.—«Inorg. Chem. Phys.», 1960, v. 32, N 5, p. 1490—1492.
- Ervin G., Osborn E. F. The system Al₂O₃—H₂O.—«J. Geol.», 1951, v. 59, p. 381—394.
- Fairbairn P. E., Robertson R. H. S. Stages in the tropical weathering of kimberlite.—«Clay Minerals», 1966, v. 6 N 4, p. 351—370.

- Fuly R. A., Sackett W. N., Harriss J. E. Distribution of particulate aluminium in the Gulf of Mexico.—*J. Geophys. Res.*, 1971, v. 76, N 24, p. 5893—5898.
- Fith J. H., Robertson C. E., Polzer W. L. Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California, and Nevada.—*U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper*, 1964, v. 1535-1. 170 p.
- Frederickson A. F. Mechanism of weathering.—*Bull. Geol. Soc. America*, 1951, v. 62, N 2, p. 221—232.
- Fritz B., Tardy Y. Prediction on mineralogical sequences in tropical soils by a theoretical dissolution model. Intern. Symp. on Water-Rock Interaction. Prague, 1974. 17 p.
- Gagel C., Stremme H. On the case of kaoline formation in granite by cold acid spring.—*Centr. Miner.*, 1909, p. 427—437.
- Gardner L. U. Reaction of the living body to different types of mineral dusts.—*Techn. Publ., Amer. Inst. Mineral. Metallurg. Eng.*, 1938, v. 929, p. 1—15.
- Garrels R. M. Role of the buffering of natural waters.—*Science*, 1965, v. 148, N 3666, p. 69—71.
- Garrels R. M. Genesis of some ground waters from igneous rocks. In: *Researches in geochemistry. V. 2. New York-London — Sydney*, 1967, p. 405—420.
- Gayer K. H. The solubility of aluminium hydroxide in acidic and basic media at 25°C.—*Canad. J. Chem.*, 1958, v. 36, p. 1268—1276.
- Gerasimov I. P. Recent laterites and their formation.— In Rept. XXII Sess. Int. Geol. Congr., part XIV, 1964, p. 116—126.
- Gilkes R. J., Sholz G., Dimmock G. M. Lateritic deep weathering of granite.—*J. Soil Sci.*, 1974, v. 24, N 4, p. 523—536.
- Goldschmidt V. M. Om dannelse av laterite som fØrvitringsproduct av Norsk labradorsten, Sacrtrykk av Festkrift til H. Sorlie. Oslo, 1929. 126 p.
- Gordon M., Tracey J. I. Origin of the Arkansas bauxite deposits.— In: *Clay and laterite genesis. N. Y.*, 1952, p. 12—35.
- Gordon M., Tracey J. I., Ellis M. W. Geology of the Arkansas bauxite region.—*U. S. Geol. Prof. Paper*, 1958, N 299. 268 p.
- Goldman M. J. Petrography of bauxite surrounding a core kaolinized nepheline sienite in Arkansas.—*Econ. Geol.*, 1955, v. 50, N 6, p. 586—610.
- Goldman M. I., Tracey J. I. Relations of bauxite and kaoline in the Arkansas bauxite deposits.—*Econ. Geol.*, 1946, v. 14, p. 567—575.
- Grant W. H. Chemical weathering of biotite — plagioclase gneiss.— In: *Clays and clay minerals. Pergamon Press*, 1964, p. 455—465.
- Grant W. H. Kaolinite stability in Central Piedmont of Georgia.— In: *Clays and clay minerals. Pergamon Press*, 1966, p. 131—141.
- Green C. P., Eden M. J. Gibbsite in the Dartmoor granite.—*Geoderma*, 1971, v. 6, p. 315—317.
- Greenberg S. A., Price E. W. The solubility of silica in solutions electrolytes.—*J. Phys. Chem.*, 1960, v. 61, p. 325—337.
- Grubb P. L. C. Mineralogical anomalies in the Darling Ranges bauxites at Jarrahdale, Western Australia.—*Econ. Geol.*, 1971, v. 66, p. 1005—1016.
- Grunel J. W. The origin of sedimentary iron formation — the Biwabik formation of the Mesabi range.—*Econ. Geol.*, 1922, v. 17, N 6, p. 407—416.
- Harder H., Flemig W. Formation of quartz from dilute solutions at low temperature.—*Naturwissenschaften*, 1967, N 6, S. 140—143.
- Harder H., Flemig W. Quarzsyntaxe bei tiefen temperaturen.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, v. 34, N 3, p. 295—307.
- Harrison J. B. Katamorphism of igneous rocks under humid conditions. London, 1933. 139 p.
- Helgeson H. C. Evolution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, v. 32, p. 853—877.

- Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.—*Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, N 7, p. 729—804.
- Helgeson H. C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1971, v. 35, N 5, p. 421—470.
- Hem J. R. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters.—*U. S. Geol. Surv. Water Supply Paper*, 1959, N1473. 269 p.
- Hem J. D., Robertson C. E. Form and stability of aluminium hydroxide complexes in dilute solutions.—*U. S. Geol. Surv. Water Supply Paper*, 1967, 1827-A. 33 p.
- Hendriks S. B., Fry W. H. The results of X-ray and mineralogical examinations of soil colloids.—*Soil Sci.*, 1930, v. 29, p. 457—479.
- Holland H. D. The abundance of CO₂ in the earth atmosphere through geologic time.— In: *Origin and distribution of elements*. London, 1968, p. 951—954.
- Hsu P. H., Bates T. E. Formation of X-ray amorphous hydroxide complexes in dilute solution.—*Mineral. Mag.*, 1964, v. 33, p. 749—768.
- Hsu P. H. Effect of salts on the formation of bayerite versus pseudo-boehmite.—*Soil. Sci.*, 1967, v. 103, N 2, p. 232—241.
- Huang W. H., Keller W. D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids.—*Amer. Mineralogist*, 1970, v. 55, N 11—12, p. 2076—2094.
- Huang W. H., Keller W. D. Standard free energies of formation calculated from dissolution data using specific mineral analysis.—*Amer. Mineralogist*, 1972a, v. 57, N 7—8, p. 1152—1162.
- Huang W. H., Keller W. D. Geochemical mechanics for the dissolution transport and deposition of aluminium in the zone of weathering.— *Clays and clay minerals*, 1972b, v. 20, N 2, p. 69—74.
- Huang W. H., Kiang W. C. Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acids at room temperature.—*Amer. Mineralogist*, 1972, v. 57, p. 1849—1859.
- Iler R. K. Colloid chemistry of silica and silicates. Cornell Univ. Press, 1955. 386 p.
- Jones B. F., Retting S. L., Eugster H. P. Silica in alkaline brines.—*Science*, 1967, v. 158, N 3806, p. 1310—1312.
- Iwasaki I. Studies of silica in water.—*J. Chem. Soc. Japan*, 1954, v. 75, p. 857—859.
- Jackson M. L., Tyler S. A., Willis A. L., Bourbeau G. A., Pennington R. Weathering sequence of clay size minerals in soils and sediments.— *J. Phys. Colloid. Chem.*, 1948, v. 52, p. 1237—1260.
- Kashik S. A., Karpov I. K. Supergene infiltration metasomatism and the problem of mineral zoning during the formation of the weathering profiles.—*Intern. Symp. on Water-Rock Interaction, Prague*, 1974. 17 p.
- Keller W. D. The origin of high alumina clay minerals.— In: *Clays and clay minerals*. Pergamon Press, 1964, p. 129—151.
- Keller W. D., Reesman A. L. Dissolved products of artificial pulverized silicate minerals and rocks. Part II.—*J. Sediment. Petrol.*, 1963, v. 33, N 2, p. 426—437.
- Keller W. D., Balgord W. D., Reesman A. L. Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks.—*J. Sediment Petrol.*, 1963, v. 33, N 1, p. 191—204.
- Kittrick J. A. The energy of formation of gibbsite and Al(OH)₃ — from measurements.—*Soil. Sci. Soc. America Proc.*, 1966, v. 30, N 5, p. 481—490.
- Krebs R. D., Tedrow J. C. Genesis of red-yellow podzolic and related in New Jersey.—*Soil Sci.*, 1968, v. 85, p. 28—37.

- Launbengayer A. W., Weiz R. S. A hydrothermal study of equilibria in the system alumina — water.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, v. 65, p. 247—250.
- Lier J. A. van, Brown P. L., Overbeek T. J. Solubility of quartz.—*J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, N 11, p. 1675—1682.
- Lodding W. Gibbsite vermiforms in Pensauken formation of New Jersey.—*Amer. Miner.*, 1961, v. 46, p. 394—401.
- Longmuir D. Geochemistry of iron in coastal plain ground water of Camden, New Jersey area.—*Geol. Surv. Prof. Paper*, 1969, N 650-C, p. 224—235.
- Longmuir D. Partical size effect on the reaction goethite=gematite + water.—*Amer. Mineralogist*, 1971, v. 271, N 2, p. 147—156.
- Magistad O. The aluminium content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth.—*Soil Sci.*, 1925, v. 20, p. 1381—1393.
- Matsui T., Kondo N., Jano I. Clay mineralogical aspect of the vertical soil zonality of Japan South Alps.—*Soil Sci. Plant Nutr.*, 1971, v. 17, N 6, p. 199—209.
- Moolenaar R. J., Evans J. C., McKeever L. D. The structure of Aluminium ion in solution at high pH.—*J. Phys. Chem.*, 1970, v. 70, N 20, p. 3629—3631.
- Morey G. W., Fournier R. O., Row J. J. Solubility of amorphous silica at 25°C.—*J. Geophys. Res.*, 1964, v. 69, p. 1995—2006.
- Nakamura M. T., Sherman G. D. The genesis of halloysite and gibbsite from mugarite on island Maui.—*Techn. Bull. Hawaii Agric. Experim. Stat. Univ. Hawaii*, 1965, v. 62, p. 1—36.
- Nye P. H. Organic matter and nutrient cycle under moist tropical forest.—*Plant and Soil*, 1961, v. 13, p. 333—346.
- Paces T. Chemical characteristics and equilibration in natural water-felsic rock — CO₂ system.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1972, v. 36, N 1, p. 217—240.
- Patterson S. H. Halloysite underclay and amorphous inorganic matter in Hawaii.— In: *Clays and clay minerals*. Pergamon Press, 1964, p. 153—173.
- Patterson M. N. A., Borch C. C. von der. Chert: modern inorganic deposition in carbonate precipitating locally.—*Science*, 1965, v. 149, N 3631, p. 1561—1563.
- Pedro C., Jamague M., Begon J. C. Mineral interaction and Transformations to pedogenesis during the quartering.—*Soil Sci.*, 1969, v. 107, N 6, p. 462—478.
- Polzer W. L., Hem J. D. The dissolution of kaolinite.—*J. Geol. Res.*, 1965, v. 70, N 24, p. 6233—6240.
- Raupach M. Solubility of aluminium compounds in soils.—*Austral. J. Soil Res.*, 1963, v. 1, p. 28—39.
- Reesman A. L., Keller W. D. Aqueous solubility studies of high — alumina and clay minerals.—*Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 5—6, p. 929—942.
- Reesman A. L., Pickett J., Keller W. D. Aluminium ions in aqueous solutions.—*Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, N 1, p. 99—113.
- Rice C. M. Chemical weathering on the Carnmenelis granite.—*Mineral. Mag.*, 1973, v. 39, p. 429—447.
- Roy C. J. Silica in natural waters.—*Amer. J. Sci.*, 1945, v. 243, p. 393—408.
- Sackett W. M., Arrehenius G. Os. Aluminium content of ocean and natural waters.— In: *Intern. Geogr. Congr. Washington, 1959*, p. 824—838.
- Shapiro N. Z., Shapley L. S. Mass action laws and Gibbs free energy function.—*J. Soc. Ind. Appl. Mathematic*, 1965, v. 13, N 2, p. 353—375.
- Sherman G. D. The genesis and morphology of the alumina — rich laterite clays.— In: *Problems clay and laterite genesis*. N. Y., 1952, p. 154—161.

- Sherman G. D., Matsusaka Y., Ikawa H., Uehara G. The role of amorphous fraction in the properties of tropical soils.—«*Agrochimica*», 1964, v. 8, p. 57—62.
- Shim S. C., Kim H. O., Watanabe I. Clay minerals of volcanic soils in Chijon island Korea.—«*Clay Sci.*», 1971, v. 4, N 2, p. 50—60.
- Siever R. The silica budget in sedimentary cycle.—«*Amer. Mineralogist*», 1957, v. 42, N 11—12, p. 821—841.
- Siever R. Silica solubility at 0—200°C and diagenesis of sediments.—«*J. Geol.*», 1962, v. 70, N 2, p. 238, 251.
- Sillen L. G. The physical chemistry of sea water.— In: *Oceanography*. Amsterdam, 1961, p. 549—581.
- Sutherland J. C. Silicate mineral stability and mineral equilibria in the Great Lakes.—«*Environmental Sci. Technology*», 1970, v. 4, N 10, p. 826—833.
- Tamm O. Experimentelle studien über die verwitterung und tonbildung von feldspaten.—«*Chem. Erde*», 1931, Bd 4, S. 420—430.
- Tardy Y. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs.—«*Chem. Geol.*», 1971, v. 7, N 2, p. 253—271.
- Tardy Y., Garrels R. M. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates.—«*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 1974, v. 38, p. 1101—1116.
- Weyl P. K. The solution alteration of carbonate sediments and skeletons.—«*Approach. Paleocol.*», 1964, p. 345—356.
- Wilson M. J. A gibbsite soil derived from the weathering of an ultrabasic rocks on island Rhum.—«*Scott. J. Geol.*», 1969, v. 5, p. 81—89.
- Wollast R. Kinetics of the alteration of K-feldspars in buffered solutions at low temperature.—«*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 1967, v. 31, p. 635—648.
- Wood J. A. The solubility of quartz in water at high temperatures and pressures.—«*Amer. J. Sci.*», 1958, v. 256, N 1, p. 40—47.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Основные положения и общее состояние проблемы минеральной зональности	7
Формы миграции и подвижность алюминия, кремния и железа в зоне гипергенеза	26
Система $H_2O - CO_2$	28
Система $MCO_3 - H_2O - CO_2$	30
Формы алюминия в водном растворе	32
Система $SiO_2 - H_2O$	46
Система $FeO - Fe_2O_3 - H_2O$	54
Основные особенности процесса выветривания	59
Теоретические основы расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем методами оптимального программирования	68
Некоторые вопросы теории открытых систем	75
Физико-химические модели необратимых процессов минералообразования в корах выветривания на различных породах и формирование минеральной зональности	90
Выветривание гранитов	93
Выветривание базальтов	104
Выветривание дунитов	113
Выветривание кимберлитов	119
Выветривание нефелиновых сиенитов	125
Выветривание терригенно-карбонатных пород	132
Влияние парциального давления углекислого газа на состав продуктов выветривания	139
Заключение	143
Литература	144

Сергей Алексеевич Кашик,
Игорь Константинович Карнов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Ответственный редактор
Сергей Федорович Павлов

Редактор *Л. И. Шлаковская*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Е. Ф. Новиков*
Технический редактор *Г. Я. Герасимчук*
Корректоры *В. В. Борисова, К. И. Сергеева*

ИБ № 9876

Сдано в набор 31 марта 1977 г. Подписано в печать 14 декабря 1977 г. МН 02093,
формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. 9,5. печ. л., 10 уч.-изд. л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 495. Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099. Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077. Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Цена 1 р. 50 к.

У.К

2371